

中外物理学精品书系

引进系列 · 17

固体缺陷

Defects in Solids

〔英〕 理查德·J. D. 蒂利 (Richard J. D. Tilley) 著
刘培生 田民波 朱永法 译
田民波 校


北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

中外物理学精品书系·引进系列17

固体缺陷

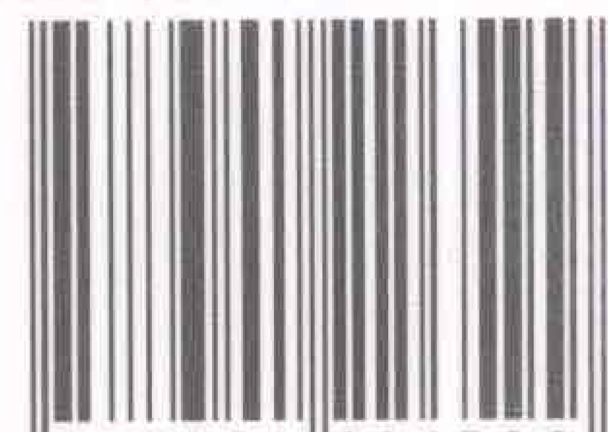
Richard J. D. Tilley 理学博士，哲学博士，英国威尔士Cardiff大学工程学院退休教授，曾在固体材料科学领域发表大量的成果，包括180篇学术论文、15部著作、5部教材以及许多的书评。

WILEY

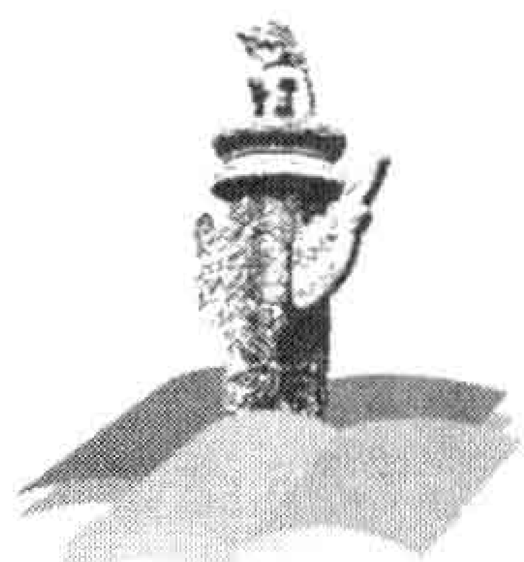
www.wiley.com



ISBN 978-7-301-22659-9



定价：89.00元



中 外 物 理 学 精 品 书 系

引 进 系 列 · 17

固体缺陷

Defects in Solids

〔英〕 理查德·J. D. 蒂利
(Richard J. D. Tilley) 著
刘培生 田民波 朱永法 译
田民波 校


北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

著作权合同登记号：图字 01-2011-1983 号

图书在版编目(CIP)数据

固体缺陷/(英)蒂利(Tilley,R. J. D.)著；刘培生等译. —北京：北京大学出版社，2013.6

(中外物理学精品书系·引进系列)

ISBN 978-7-301-22659-9

Ⅰ. ①固… Ⅱ. ①蒂… ②刘… Ⅲ. ①固体-缺陷-高等学校-教材 Ⅳ. ①O483

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 129305 号

To Professor F. S. Stone
Who engendered a unique research group spirit and my contemporaries in the University of Bristol, who augmented it.

书　　名：固体缺陷(Defects in Solids)
著作责任者：〔英〕Richard J. D. Tilley　著
　　　　　　刘培生　田民波　朱永法　译　田民波　校
责 任 编 辑：郑月娥
标 准 书 号：ISBN 978-7-301-22659-9/O·0926
出 版 发 行：北京大学出版社
地　　址：北京市海淀区成府路 205 号　100871
网　　址：http://www.pup.cn
新 浪 微 博：@北京大学出版社
电 子 信 箱：zpup@pup.cn
电　　话：邮购部 62752015　发行部 62750672　编辑部 62767347　出版部 62754962
印 刷 者：北京中科印刷有限公司
经 销 者：新华书店
　　　　　730 毫米×980 毫米　16 开本　32 印张　600 千字
　　　　　2013 年 6 月第 1 版　2013 年 6 月第 1 次印刷
定　　价：89.00 元

序　言

物理学是研究物质、能量以及它们之间相互作用的科学。她不仅是化学、生命、材料、信息、能源和环境等相关学科的基础,同时还是许多新兴学科和交叉学科的前沿。在科技发展日新月异和国际竞争日趋激烈的今天,物理学不仅囿于基础科学和技术应用研究的范畴,而且在社会发展与人类进步的历史进程中发挥着越来越关键的作用。

我们欣喜地看到,改革开放三十多年来,随着中国政治、经济、教育、文化等领域各项事业的持续稳定发展,我国物理学取得了跨越式的进步,做出了很多为世界瞩目的研究成果。今日的中国物理正在经历一个历史上少有的黄金时代。

在我国物理学科快速发展的背景下,近年来物理学相关书籍也呈现百花齐放的良好态势,在知识传承、学术交流、人才培养等方面发挥着无可替代的作用。从另一方面看,尽管国内各出版社相继推出了一些质量很高的物理教材和图书,但系统总结物理学各门类知识和发展,深入浅出地介绍其与现代科学技术之间的渊源,并针对不同层次的读者提供有价值的教材和研究参考,仍是我国科学传播与出版界面临的一个极富挑战性的课题。

为有力推动我国物理学研究、加快相关学科的建设与发展,特别是展现近年来中国物理学者的研究水平和成果,北京大学出版社在国家出版基金的支持下推出了"中外物理学精品书系",试图对以上难题进行大胆的尝试和探索。该书系编委会集结了数十位来自内地和香港顶尖高校及科研院所的知名专家学者。他们都是目前该领域十分活跃的专家,确保了整套丛书的权威性和前瞻性。

这套书系内容丰富,涵盖面广,可读性强,其中既有对我国传统物理学发展的梳理和总结,也有对正在蓬勃发展的物理学前沿的全面展示;既引进和介绍了世界物理学研究的发展动态,也面向国际主流领域传播中国物理的优秀专著。可以说,"中外物理学精品书系"力图完整呈现近现代世界和中国物理

科学发展的全貌，是一部目前国内为数不多的兼具学术价值和阅读乐趣的经典物理丛书。

“中外物理学精品书系”另一个突出特点是，在把西方物理的精华要义“请进来”的同时，也将我国近现代物理的优秀成果“送出去”。物理学科在世界范围内的重要性不言而喻，引进和翻译世界物理的经典著作和前沿动态，可以满足当前国内物理教学和科研工作的迫切需求。另一方面，改革开放几十年来，我国的物理学研究取得了长足发展，一大批具有较高学术价值的著作相继问世。这套丛书首次将一些中国物理学者的优秀论著以英文版的形式直接推向国际相关研究的主流领域，使世界对中国物理学的过去和现状有更多的深入了解，不仅充分展示出中国物理学研究和积累的“硬实力”，也向世界主动传播我国科技文化领域不断创新的“软实力”，对全面提升中国科学、教育和文化领域的国际形象起到重要的促进作用。

值得一提的是，“中外物理学精品书系”还对中国近现代物理学科的经典著作进行了全面收录。20世纪以来，中国物理界诞生了很多经典作品，但当时大都分散出版，如今很多代表性的作品已经淹没在浩瀚的图书海洋中，读者们对这些论著也都是“只闻其声，未见其真”。该书系的编者们在这方面下了很大工夫，对中国物理学科不同时期、不同分支的经典著作进行了系统的整理和收录。这项工作具有非常重要的学术意义和社会价值，不仅可以很好地保护和传承我国物理学的经典文献，充分发挥其应有的传世育人的作用，更能使广大物理学人和青年学子切身体会我国物理学研究的发展脉络和优良传统，真正领悟到老一辈科学家严谨求实、追求卓越、博大精深的治学之美。

温家宝总理在2006年中国科学技术大会上指出，“加强基础研究是提升国家创新能力、积累智力资本的重要途径，是我国跻身世界科技强国的必要条件”。中国的发展在于创新，而基础研究正是一切创新的根本和源泉。我相信，这套“中外物理学精品书系”的出版，不仅可以使所有热爱和研究物理学的人们从中获取思维的启迪、智力的挑战和阅读的乐趣，也将进一步推动其他相关基础科学更好更快地发展，为我国今后的科技创新和社会进步做出应有的贡献。

“中外物理学精品书系”编委会　主任
中国科学院院士，北京大学教授
王恩哥
2010年5月于燕园

内 容 提 要

缺陷对于材料的物理性能和化学性能均具有重要的作用。事实上，通过对缺陷的调控和利用，推动了基于硅材料的现代计算机工业、固态激光、电池科学、固体氧化物燃料电池、储氢以及显示技术等诸多方面的发展。本书共9章，系统地阐述了固体中的缺陷、缺陷的形成和缺陷对材料物理性能的影响方式，以帮助各领域的科学家在研制新材料或改进材料的过程中对缺陷进行有效的控制和利用。本书内容主要包括：(1) 缺陷物理和缺陷化学的基本概念；(2) 理论原理与实际应用的联系；(3) 缺陷在固体电池、快离子导体、燃料电池、传感器以及铜氧超导体中的关键应用；(4) 点缺陷化学、线缺陷和面缺陷、非化学计量和晶体结构、固体扩散、离子传导、本征电子传导和非本征电子传导，以及磁性缺陷和光学缺陷。此外，每章都在其开篇处就提出引导性的特定问题以提醒读者关注，并在章末附加了讨论题和练习题等。

本书重点反映了近年来具有代表性的振奋人心的前沿研究成果，这对于材料工程、半导体、信息存储和传输、液晶显示(LCD)技术以及相关领域的学术研究和工业研究都是巨大的鼓舞。同时，本书也是适用于材料科学与工程、固体物理、固体化学和无机化学等专业高年级本科生和研究生的高水准教材。

译 者 序

固体的许多性质都是由其组成和其内部原子间的结合方式所决定的，而固体中的缺陷往往对固体物质的电性能、热性能、光学性能等许多物理性质起着关键的作用，并对强度、刚度等力学指标产生重要的影响。可见，物质的性能与其内部结构具有重大的直接联系。实际固体物质内部都会不可避免地存在着偏离理想结构的缺陷，因此材料的性质与其缺陷密切相关。所以，对存在于固体中的缺陷进行研究，具有重要的理论价值和实际意义。

固体缺陷知识属于固体科学的基本组成部分，是材料科学和凝聚态物理等学科的基础内容。本书不但全面而系统地阐述了固体缺陷的基本概念、基本原理及相关的缺陷基础知识，同时总结了近 20 年来对固体缺陷的研究成果。通过本书的阅读，读者可以全面和系统地认识和理解固体中的缺陷。

本书的翻译由刘培生教授统筹，全书由田民波教授统校。具体分工如下：内容提要、序言、第 1 章至第 3 章、补充材料等部分由刘培生教授翻译，第 4 章至第 6 章由田民波教授翻译，第 7 章至第 9 章由朱永法教授翻译。目录、问题和练习答案以及索引由 3 人共同完成。译稿全部完成后，荆西平教授进行了精心的通篇审阅，提出了许多中肯的宝贵意见和建议，在此表示衷心的感谢。

本书的读者对象可以是广大涉及固体科学的科研工作者和工程技术人员，也可以是高等院校相关专业（如物理、化学、地质、材料、机械、冶金、建筑等专业）的师生。本书内容安排得当，深度适中，每章都配有适量的问题和练习题，非常适合于用作上述各专业以及相关学科的专业课教材。

由于译者知识面和学术水平的限制，本书译文中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

译者
Liu996@263. net
2012 年 10 月

作　者　序

在20世纪人们就已经认识到，固体的许多性能受其化学组成以及晶体中连接组分原子的化学键所制约，但制约程度并不是那么大，性能更多地受控于结构中的缺陷。随着时间的推移，这个问题变得越来越重要。确确实实，固体物理和固体化学的方方面面都受到了来自研究对象材料中所出现的缺陷的重大影响。整个基于硅材料的现代计算机工业，其创建的基础是高纯晶体中的精密掺杂技术。固态激光利用了杂质原子的活性。电池科学、固体氧化物燃料电池、储氢材料和显示技术等，都需要依赖于基体材料的缺陷知识。

随着对缺陷改进固体性能的方式的逐步认识，缺陷的概念也经历了一个重大的发展过程。最早的或许也是最简单的固体缺陷概念就是处于晶体中正常原子位置的错置原子或说杂质，即所谓的点缺陷。认识点缺陷后不久，又提出了线缺陷、位错等概念来解释金属和晶体生长中所出现的一系列物质特性变化，包括力学性能等。近年来，缺陷之间的交互作用或缺陷反应、缺陷聚集或缺陷簇等已显然成为十分重要的概念。

对缺陷理解的提升与尖端实验技术的大力发展密不可分。最初的突破是在X射线衍射分析方面实现的，这一技术至今仍为大多数研究工作提供基础支持。透射电子显微镜（TEM）带来了进一步的改观，通过该技术第一次获得了分辨率在原子尺度的缺陷图像。其后，计算技术的进展，与强大的绘图功能结合在一起，为研究材料缺陷结构迎来了全新的景象。

除了各种各样的缺陷之外，还有许多存在这些缺陷的固相组织。合金、金属硫化物、结晶氟化物、硅酸盐玻璃或非晶态聚合物之间的差别是巨大的。此外，晶体生长和纳米粒子制备技术的发展已经改变了早期研究的观念，这些早期的观念一般基于多晶固体，有时是杂质含量不确定的多晶固体。

所有这些变化都意味着过去20年来对固体缺陷认识的变化。本书的目的就是总体描述这种发展状况。然而，这一主题涵盖了众多的学科领域，因此必然要进行内容的选择。另外，关于固体缺陷的课程，无论是对于物理、化学、地质、材料科学、工程学等专业的本科生还是研究生，通常都是限制在整个学习计划中一个相对较小的部分。本书内容的选择则不但覆盖了固体缺陷的基础知识，同时还包含了

近年来研究前沿的诸多方面。遗憾的是，关于缺陷影响力学性能的内容基本没有写进本书，表面和表面缺陷的重要内容也只是一笔带过。同样地，本书也绕开了纳米科学方面的研究内容。这是因为相关文献正在飞速增长，没有足够的时间来筛选这些海量的信息。虽然略去这些内容是一件可惜的事情，但这些内容有望撰写成本系列的新作。最后必须提及的是，本书的重点主要是基本原理，而对重要的实验研究很少触笔。这是一个遗憾，但由于时间和篇幅的限制，这又是不得已的。希望将来出版的新作可以弥补这一不足。

本书的前 4 章系统地介绍有关的基本概念，以此建立起理解缺陷物理和缺陷化学的知识构架。后面的章节则更多地着笔于与应用有关的性能。其中第 5 章描述固体中的扩散；第 6 章介绍离子电导；第 7 章和第 8 章阐述电子电导这一重要主题，包括本征电导（第 7 章）和非本征电导（第 8 章）两部分。最后一章（第 9 章）则选择性地描写了磁性缺陷和光学缺陷。

为了帮助读者理解，每章都以 3 个“引导性的问题”开篇，以此来提醒读者关注下面正文中将要出现的重点。这些问题的答案列于章末。另外，每章结尾提出的问题则有助于对前述内容的理解。这些问题中的第一组为多项选择题——组成一个“快速测验”，以此来测试在术语和原理方面的知识。接下来是一些更为传统的“问题和练习”，以此培养读者的专业技巧并加深读者对相关知识的理解。此外，本书还加进了补充材料，这些辅助内容涵盖了结晶学和能带理论等相关主题的基本知识，这样起码可以让读者在需要这些知识信息时无须再阅读其他书籍。

每章都包含一个“扩展阅读”的简短列表，可以拓展本章所介绍的内容，或者展示不同于本章内容的知识面。这些“扩展阅读”大多是书籍或原始性科学文献，而列出的网络资源仅占少数。虽然互联网提供了一个容量巨大的数据库，但它有两个缺点：一是容易使人陷于细节上的困惑（常常是一个简单的搜索就会出现数量巨大或更多的相关记录），二是查获的信息许多都具有暂时性。我们并未罗列大量的网站地址，而是鼓励读者利用搜索引擎以及像“磁性缺陷（magnetic defects）”那样的关键词，以开拓在本书所涉主题方面的其他的视野。

在本书的编写过程中，作者得到了家人、朋友和同事们的巨大帮助。首先是 R. B. King 教授提议了这一写作计划。E. E. M. Tyler 博士、G. J. Tilley 博士和 R. D. Tilley 博士则对本书的内容和范围提出了建议。F. S. Stone 教授给予了鼓励并阅读了本书的初稿，提出了非常宝贵的建议和评述，这些建议和评述的采纳使得本书的阐述更加明晰和得体。A. Coughlin 先生一直都在鼓励作者，并在遇到像多项式或随机行走等主题的不好理解的数学讨论时给予了帮助，而且在结果验证方面提供了宝贵的帮助。Cardiff 大学 Trevithick 图书馆的工作人员一直都在帮助着作者，持续地为作者查找不易确定的参考文献。Wiley 的编辑们也经常提出建议，

提供帮助和鼓励。牛津大学的 John Hutchison 博士为本书提供了高质量的显微照片，对此作者十分感激。最后，作者还应该感谢自己的妻子 Anne，她承受了作者的忽视，并一如既往地鼓励着作者，这使得本书得以最终完成。

作者乐意收到读者对本书的评述和询问，这些内容可以发送到 tilleyrj@cardiff.ac.uk 或 rjdtilley@yahoo.co.uk。

R. J. D. Tilley

目　录

第1章　点　缺　陷

✦什么是点缺陷?

✦什么是缺陷的有效电荷?

✦什么是反占位缺陷?

1.1　引　　言

1　缺陷在固体的物理性能和化学性能两方面都起着重要的作用,许多现代科学技术都集中于对缺陷赋予固体性能的开发和调控上。如蓄电池、燃料电池、显示技术、数据存储以及计算机内存等都直接产生于对无机材料内部缺陷的认识和调控。这一技术的发展已大约经历了80～100年的历史,并且是从最简单的概念开始的。但是,随着对缺陷在固体性能方面作用的逐步认识,缺陷的概念也经历了重大的演变。关于固体缺陷最简单的构想是晶格格点发生排列错乱,比如格点上的一个原子缺失或一个正常原子位置上的杂质原子。这些结构上的简单缺陷叫作点缺陷。认识点缺陷后不久,研究者们又启用了更为复杂的结构缺陷概念来解释金属的力学性能,在术语上被称为位错的线缺陷就是其中的例子。在同一时期,人们开始清楚地看到,包括表面和晶界在内的面缺陷,以及棒状缺陷、管状缺陷或析出物等体缺陷,都对固体的物理性能和化学性能具有重要的影响。

缺陷可以在空间层次上进行分类(图1.1a～d):

1. 零维缺陷——点缺陷;

2. 一维缺陷(线缺陷)——位错;

3. 二维缺陷(面缺陷)——外表面和内表面;

4. 三维缺陷(体缺陷)——点缺陷簇、孔洞、析出物。

本章和下一章即论述点缺陷。

2　上面列出的缺陷在术语上叫作结构缺陷,除此之外还有电子缺陷。其中首先是相对于化学键而言处于过剩状态的电子,这些电子在一定条件下构成可以传输电流的荷电缺陷。此外,某些材料中的电流由行为酷似正电子的粒子进行传输,这

3　种粒子形成第二类电子缺陷[①]。这类缺陷叫作电子空穴或正空穴，常简称为空穴。

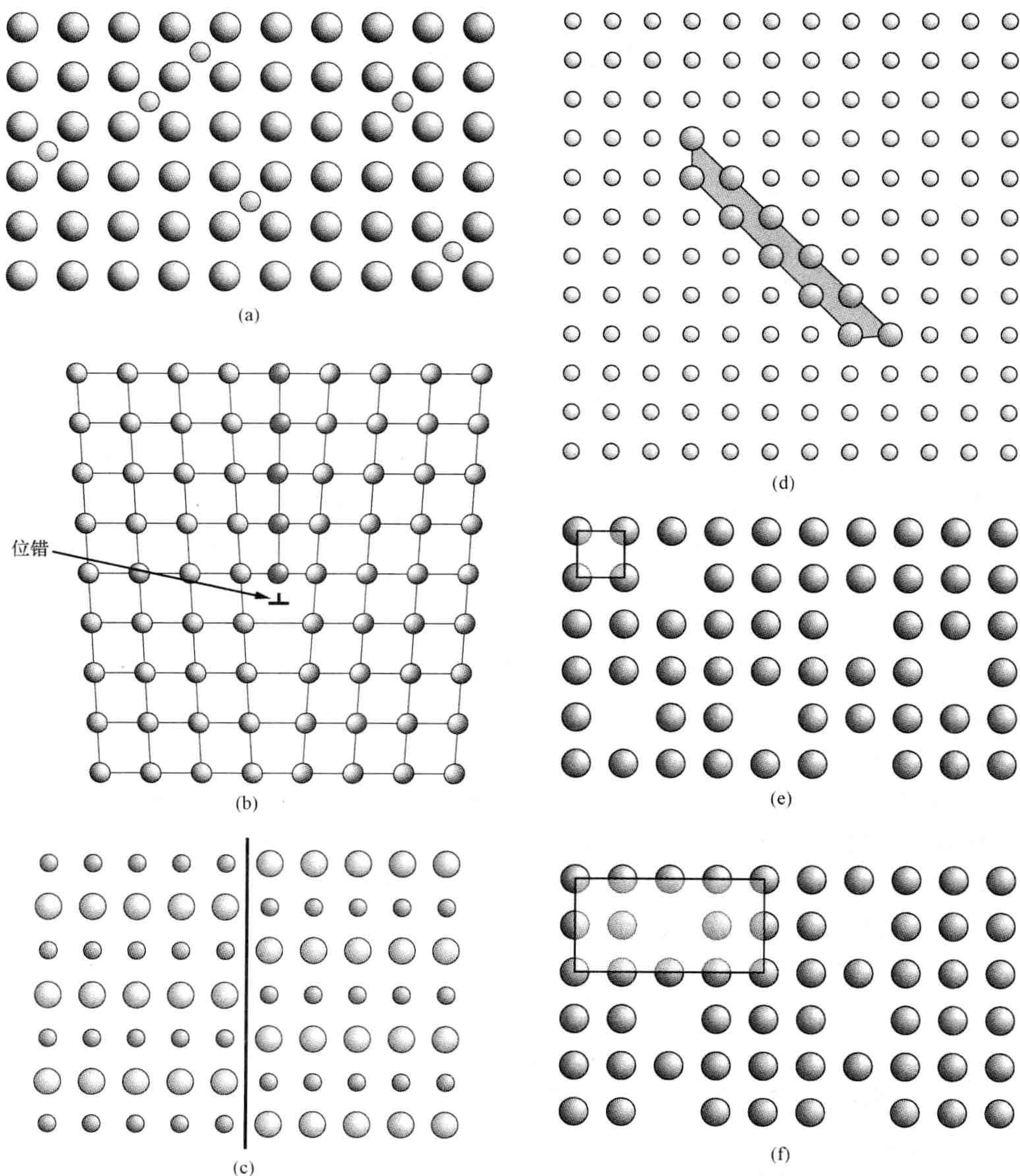


图1.1　晶体中的缺陷

(a) 点缺陷(间隙原子)；(b) 线缺陷(刃型位错)；(c) 面缺陷(反相畴界)；(d) 体缺陷(析出物)；(e) 结构中包含点缺陷(空位)的晶胞(填满的)；(f) 无缺陷结构中包含"有序空位"的晶胞(填满的)。

---

① 这种缺陷是等价于一个电子缺失的假想粒子，它们并不是电子的正等价体——正电子，因为这种正电子可以通过与普通电子的结合而在瞬间发生湮灭。它们可以视为空位的相似体，空位即是原子的缺失。

除了各种可以勾画的缺陷，还有许多存在着这些缺陷的基质固相。从物理和化学两个角度来看，合金、金属硫化物、晶态氟化物或硅酸盐玻璃之间的区别都是很大的。晶体具有在其体积空间内原子作规则性重复排列的特点[①]，缺陷通过对这种规则性的打破而与晶体密切关联。这种排列规则性一旦打破，就会构成缺陷（图 1.1a～d）。从这个意义上讲，对于如玻璃或非晶态聚合物等物质，缺陷的性质状态更难描绘。 **4**

如果条件允许，缺陷能够实现有序化。这种情况可以发生在低温下，例如缺陷在相互作用时就可以克服由温度产生的无序化作用。根据衍射的观点，有序的试样不再包含缺陷，因为此时缺陷的特征标记没有出现在衍射谱线上。例如，在 X 射线分析中，宽化的衍射斑和漫散射这两个无序化晶体的特征都将消失，取而代之的是附加的尖锐谱线。在这种情况下，缺陷被融合或吸收到晶体结构中而有效地消失。含缺陷相的原有晶胞被新的晶胞所取代，在新的晶胞内原来的“缺陷”成为结构中的整体组分（图 1.1e 和 f）。

1.2 晶体中的点缺陷和电子缺陷

晶体中最简单的局部缺陷就是在像硅或铁这样的纯净单原子晶体中单个原子位置出现的错排。这样的缺陷称为点缺陷。元素 M 的纯晶体中可以产生两类不同的简单点缺陷。第一种点缺陷是一个原子从一个正常占据位置上缺失，从而留下一个空位，其符号表示为 V_M（图 1.2）。这种情况可以在晶体生长过程等条件下出现。第二种点缺陷也可以想象出来，即融合到结构中的过剩原子，这种情况可以在结晶过程中出现。这样的过剩原子在晶体中挤占的位置不是原子于正常状态下占据的位置，被称为间隙位置，对应的原子叫作间隙原子，符号表示为 M_i（图 1.2）。如果间隙原子与结构中的正常原子属于同一种原子时，就叫作自间隙原子。

随着晶体的生成而存在于晶体中的各种点缺陷叫作原生缺陷（native defects），如空位、间隙原子、过剩电子、空穴或其他的排列方式等。原生缺陷可以通过几种方式产生。如上所述，它们可以在晶体生长过程中引入，尤其是当晶体生长过程十分迅速时以及结晶过程远离平衡状态时。如果晶体受到高能粒子辐射或其他形式的辐射，缺陷也可以在晶体长成之后形成，由此产生的缺陷称为诱导缺陷（induced defects）。晶体在一个适度的温度下长时间加热的过程叫作退火，纯净的晶体退火后其原生缺陷的数量会发生变化。然而，无论试样的退火时间多长，点缺陷总会存在，即使是在最纯净的晶体中也是如此。这些缺陷处于热力学平衡状态 **5**

① 对晶体结构和晶体命名法则的介绍见补充材料 S1。

(参见第2章),无法从固体中消除,称之为本征点缺陷(intrinsic point defects)。这种残留缺陷的分布数量也与温度相关,如第2章所述,在不断升高的温度下加热会增加该缺陷的数量。

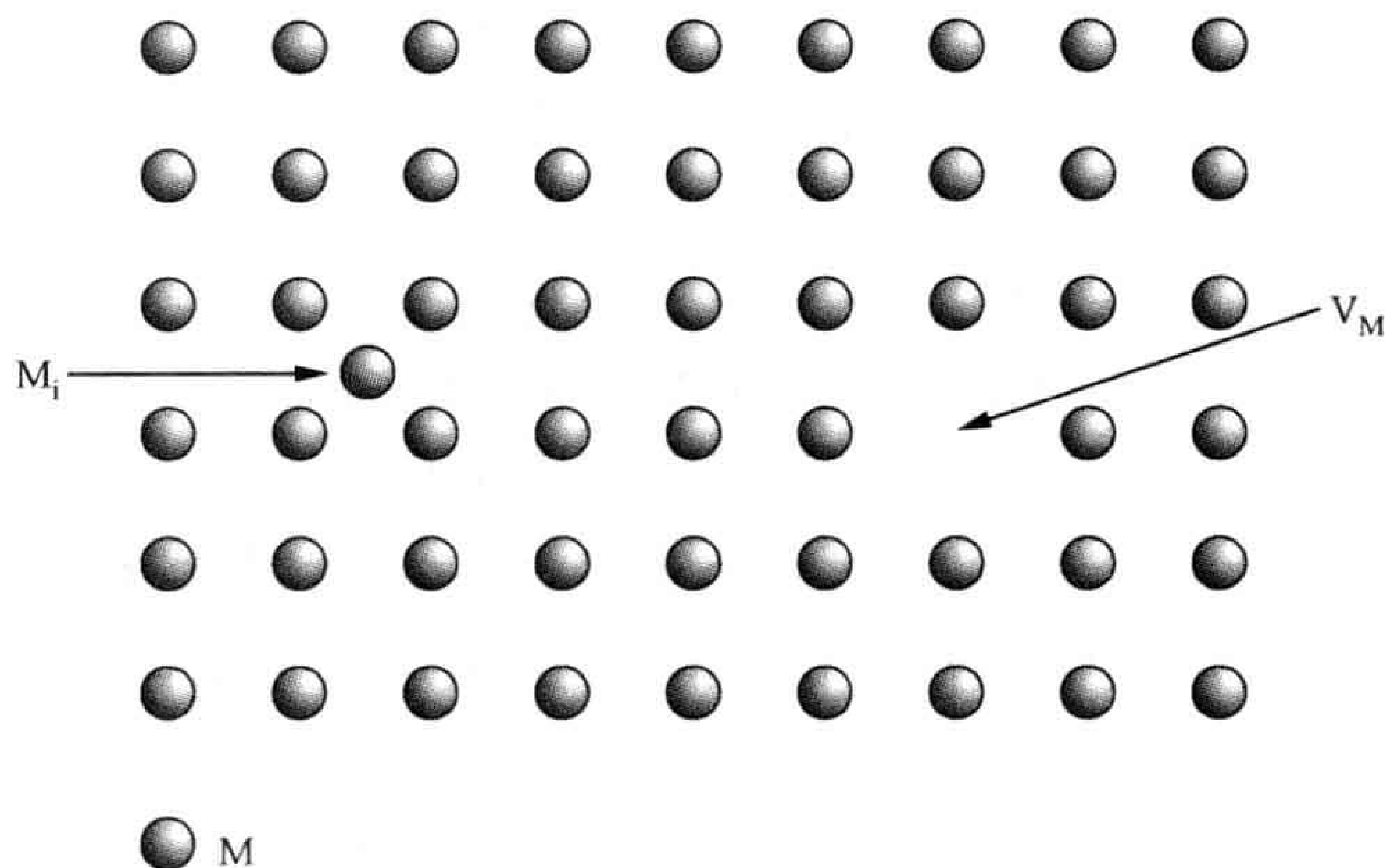


图 1.2　在元素 M 的纯净单质晶体中出现的点缺陷
空位 V_M 和自间隙原子 M_i。

与本征结构缺陷一样,晶体中也总会发现有电子缺陷(过剩电子和空穴)。电子缺陷也是本征缺陷,即使在最纯净的材料中也都会存在。当考虑缺陷之间的平衡时,就需要同时考虑结构缺陷和电子缺陷两个方面。

现在我们来讨论如 CaO、$MgAl_2O_4$ 或 FeS 等纯净化合物,其中可出现与上述同样的本征缺陷,但在这些情况下有多于一种的原子参与缺陷的形成。例如,在化学式为 MX 的晶体中,空位可能出现在金属原子的位置上,符号写作 V_M;也可能出现在非金属原子的位置上,符号写作 V_X;还可能同时出现在金属原子和非金属原子两者的位置上。同样地,也可以设想产生金属间隙原子 M_i 和非金属间隙原子 X_i(图 1.3)。不同类原子形成的晶格通常叫作亚晶格(亚点阵),因此在提到空位时可以说是金属亚晶格上的空位或者非金属亚晶格上的空位。

材料是不可能完全纯净的,其中总会存在一些外来原子。如果这些外来原子是不需要的或是由于意外加入的,就称之为杂质;但如果这些外来原子是有意加入用来有目的地改变材料性能的,就称之为掺杂原子。当杂质存在的浓度比较低时,可以在材料内部形成点缺陷,其中最简单的就是空位和间隙原子。例如,在金属 M 的晶体中,杂质原子 A 可以占据正常情况下由母体原子占据的原子位置,形成置换式点缺陷(或称为取代式点缺陷、替代式点缺陷、替位式点缺陷、代位式点缺陷),写作 A_M;也可以占据间隙位置,从而形成间隙式点缺陷,写作 A_i(图 1.4)。在硅中掺杂 Al 产生置换式点缺陷,Al 原子占据正常情况下由 Si 原子填充的格点位置。在化合物中,杂质可以影响一个或全部的亚晶格。例如,天然氯化钠常常含有

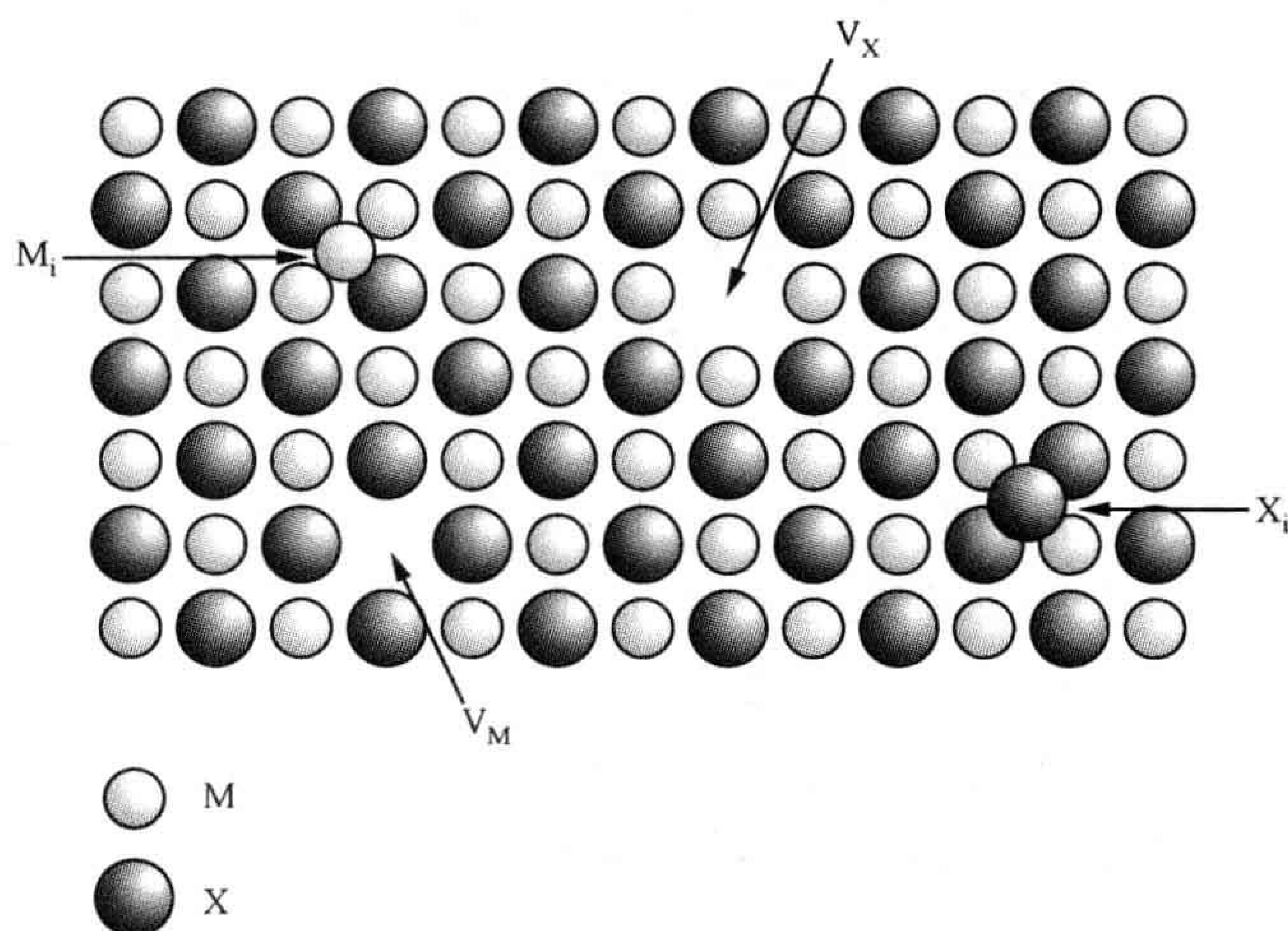


图 1.3　纯净化合物 MX 晶体中的点缺陷
金属空位 V_M；非金属空位 V_X；金属(自)间隙原子 M_i；非金属(自)间隙原子 X_i。

杂质钾 K，其作为置换式缺陷处于正常情况下由钠离子占据的位置，写作 K_{Na}，即杂质与金属亚晶格相关联。该杂质称为非本征缺陷(extrinsic defects)。理论上来说，非本征缺陷可以通过精细处理的方式加以去除，但实际上这是很难完全达到的。　**6**

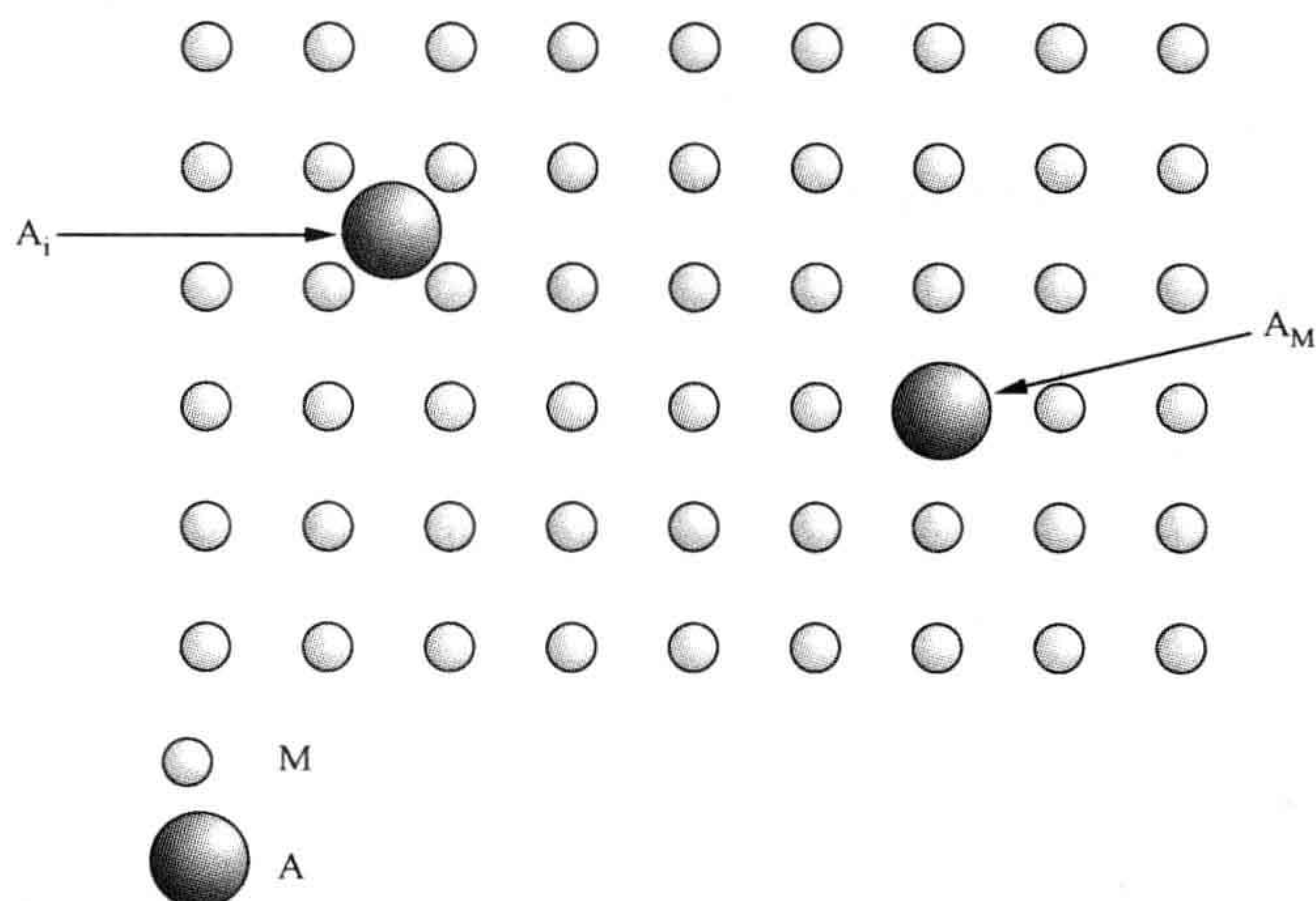


图 1.4　晶体材料 M 中杂质或掺杂剂(A)点缺陷
置换原子 A_M；间隙原子 A_i。

杂质缺陷相对于基质结构来说是可以带有电荷的，例如在 NaCl 中用 Ca^{2+} 离子置换 Na^+ 离子的位置，或者在 CaO 中用 F^- 离子置换 O^{2-} 离子。在本质上，这意味着杂质原子具有不同的化合价，也就是说，其在元素周期表中处于与基质原子不　**7**

同的族。精心引入这种杂质叫作异价掺杂。荷电杂质的引入会打破固体的电中性，这必须通过某种方式来平衡，才能恢复晶体的电中性。一种方式是由带有平衡电荷的其他空位和间隙原子来实施这种电荷补偿。例如，NaCl 中 Ca^{2+} 离子对 Na^{+} 离子的置换可以通过同时引入钠离子空位 V_{Na} 来进行电荷的平衡。这一机制称为离子补偿或结构补偿，有时也叫作自补偿。但补偿也可能是电子性的，通过引入适量的电子或空穴而发生。例如，在 CaO 中 F^{-} 对 O^{2-} 的置换可以通过引入等量的电子来实现平衡，每增加一个 F^{-} 即引入一个过剩电子。以这种方式通过过剩电子来补偿的杂质称为施主或施主杂质，而那些通过空穴的增加来实现补偿的杂质则称为受主或受主杂质。对于两种情况的分析说明，存在于固体之中的电子和空穴必须包含在对固体缺陷分析的整个计算系统内。

晶体点缺陷非常重要，它可以显著地改变固体的物理性能。为了呈现可能改变的范围，第 1.3～1.6 节概述了一些以这种方式来影响的物理性能。

1.3　电子特性：以掺杂的硅和掺杂的锗为例

硅 Si 是现代电子器件的心脏。硅和类似的半导体元素锗 Ge 二者都为金刚石型结构（图 1.5）。在该结构中，每个原子都被 4 个排列在四面体顶角上的另一种原子所包围。每个原子都具有 4 个可用来形成化学键的外部电子，它们全部都被用来形成一个四面体取向的 sp^3 杂化键网络。尽管纯净的硅和锗都是本征半导体（intrinsic semiconductors），但这些性质对于尖端的电子材料来说还不够，因此还需要选择性的掺杂。这样得到的材料叫作非本征半导体（extrinsic semiconductors），因为缺陷的非本征属性导致了传导性的重要变化。

杂质原子打破了成键电子的有序排列，这就改变了电子的特性。取元素周期表中更高近邻族的极少量杂质元素磷（P）、砷（As）、锑（Sb）等进行掺杂，将形成置换式点缺陷，杂质原子占据正常的晶格格位。例如，磷原子占用正常情况下为硅原子所占据的位置，形成 P_{Si} 的点缺陷（图 1.6a）。这些原子各有 5 个可用来成键的价电子，在使用其中 4 个价电子形成 4 个 sp^3 杂化键之后，每个杂质原子还剩余一个价电子。这些电子易于通过热能从杂质原子上释放出来，然后在外部电场的作用下自由（或多或少）地迁移而穿行于晶体中。每个掺杂剂原子都为晶体贡献出一个过剩电子。它们属于缺陷，给定符号为 e'（上标意指相对于周围环境的一个负电荷，以区别于普通的电子）。掺杂后的材料主要是利用这些过剩电子来进行传导。由于这些缺陷电子荷负电，因此对应的固体称为 n 型半导体。硅或锗中的 P、As、Sb 等原子叫作施主，因为它们向晶体提供了额外的过剩电子。根据能带理论，这些过剩电子被认为是占据了导带（参见补充材料 S2），施主自身的能级则紧靠于晶

8

体导带之下(图 1.6b)。

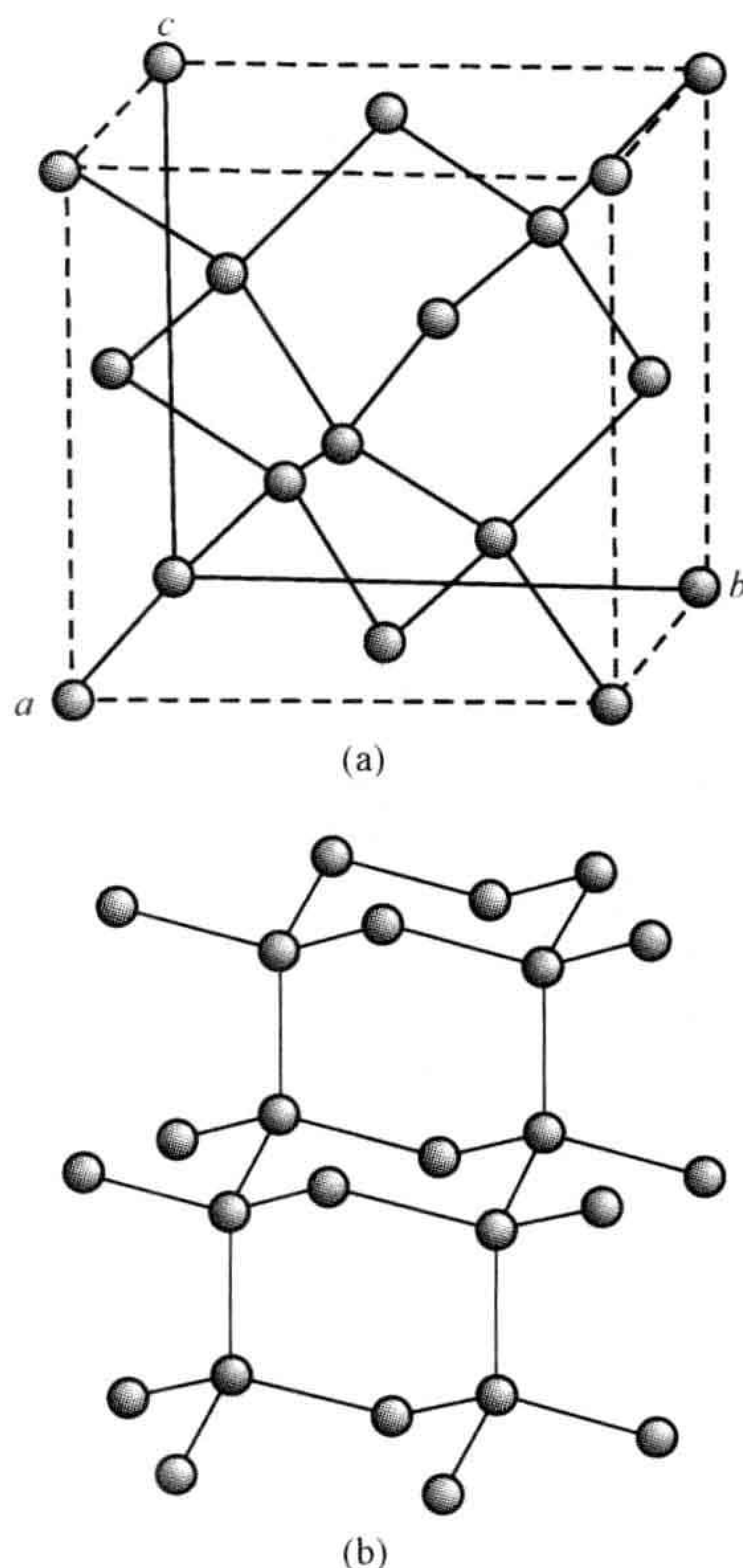


图 1.5 金刚石型结构

(a) 晶胞；(b) 垂直于晶向[111]的视图。

当用元素周期表中较低近邻族的元素铝(Al)、镓(Ga)、铟(In)等对硅和锗进行掺杂时，将会发生类似的情形。杂质原子仍会形成置换式缺陷，如 Al_{Si}(图 1.6c)。此时杂质原子仅有 3 个可用的外部成键电子，不足以与周围原子完成 4 个结合键。其中有一个键短缺一个电子。出于理解上的简便，将短缺的电子视为一个电子空穴，用符号 $h^{\cdot}$(上标意指空穴相对于周围环境是带一个正电荷的)表示。每个杂质原子向晶体内的结合键阵列中引入一个带正电荷的空穴。热能足以让空穴离开杂质原子，这些空穴也可以十分自由地迁移而穿行于晶体中。掺杂后的材料主要是利用这些空穴来进行传导。由于这些缺陷电子荷正电，因此对应的固体称为 p 型半导体。这种杂质原子称为受主，因为它们可视为从满带中接受电子。根据能带理论，受主的常态空能级紧靠价带顶之上(图 1.6d)，电子通过热激发从价带跃迁上去占领受主能级。由此在价带产生的空穴提供了传导性。

9

空穴的概念在电子学领域广泛应用，但其精确的定义却随着使用环境的不同

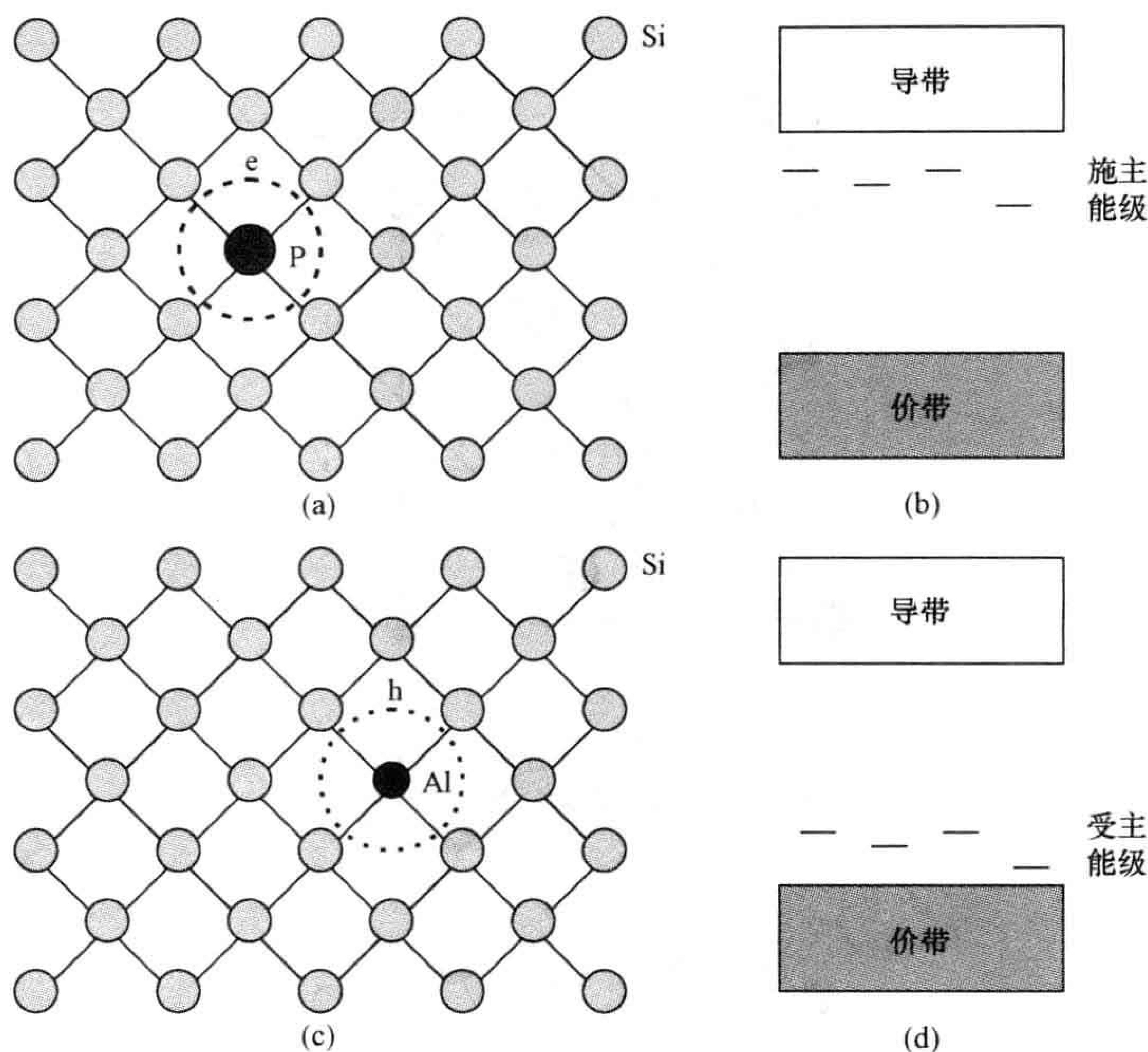


图 1.6

(a) 硅晶体中的施主杂质(P_{Si});(b) 位于导带之下的施主能级;(c) 硅晶体中的受主杂质(Al_{Si});(d) 位于价带之上的受主能级。

而发生变化。将空穴考虑成可以在晶体中穿行的真实粒子,一类正电子,这样往往可以带来方便。将空穴考虑成电子从原子或共价键等定域位置丢失的情况,同样是可行的。因此,金属正离子 M^{2+} 可视为一个金属原子加上两个定域的空穴($M+2h^{\cdot}$)。按照能带理论,通常认为空穴是电子从价带顶的丢失。所有这些表达都或多或少地具有等同的意义,可根据场合的不同而采用相应来说最为便捷的方式。

10 半导体器件中独特的电子特性出现在 p 型材料和 n 型材料紧密接触之处,如在 p-n 结中。典型的杂质水平在 0.0001%(原子含量)左右,其掺入和分布需要在制备过程中进行非常严格的控制。如果没有这些精密引入的点缺陷,要获得当今通用的半导体器件是不可能的。

1.4 光学性能:以 F 心和红宝石为例

点缺陷对于固体的光学性能具有深刻的影响。在日常生活中这些影响最重要

的体现就是颜色[①]，下面所述透明的离子晶体通过F心转变为颜色丰富的材料，提供了在固体中存在点缺陷的一个首次性实证。

如果点缺陷与白光发生相互作用，点缺陷就可以将颜色赋予透明固体。一般地，缺陷与入射光之间的交互作用是通过电子或空穴来实现的。这些电子或空穴可以吸收某些特定频率的入射光，从而由低能基态 E_0 跃迁到一个或多个较高能量的激发态 E_1、E_2、E_3（图1.7a）。因此，晶体中某些频率的透射光受到削弱，于是出现不同于入射光的颜色。反之，也是如此。当电子从激发态返回到基态 E_0 时，它们即释放出该能量并发射相应频率的光（图1.7b）。能量得失 ΔE_n 与吸收光或发射光的频率 ν 或波长 λ 之间的关系是

$$E_n - E_0 = \Delta E_n = h\nu_n = \frac{hc}{\lambda_n}$$

式中 E_n 是较高能级的能量（$n=1,2,3,\cdots$），h 是Planck（普朗克）常数，c 是光速。

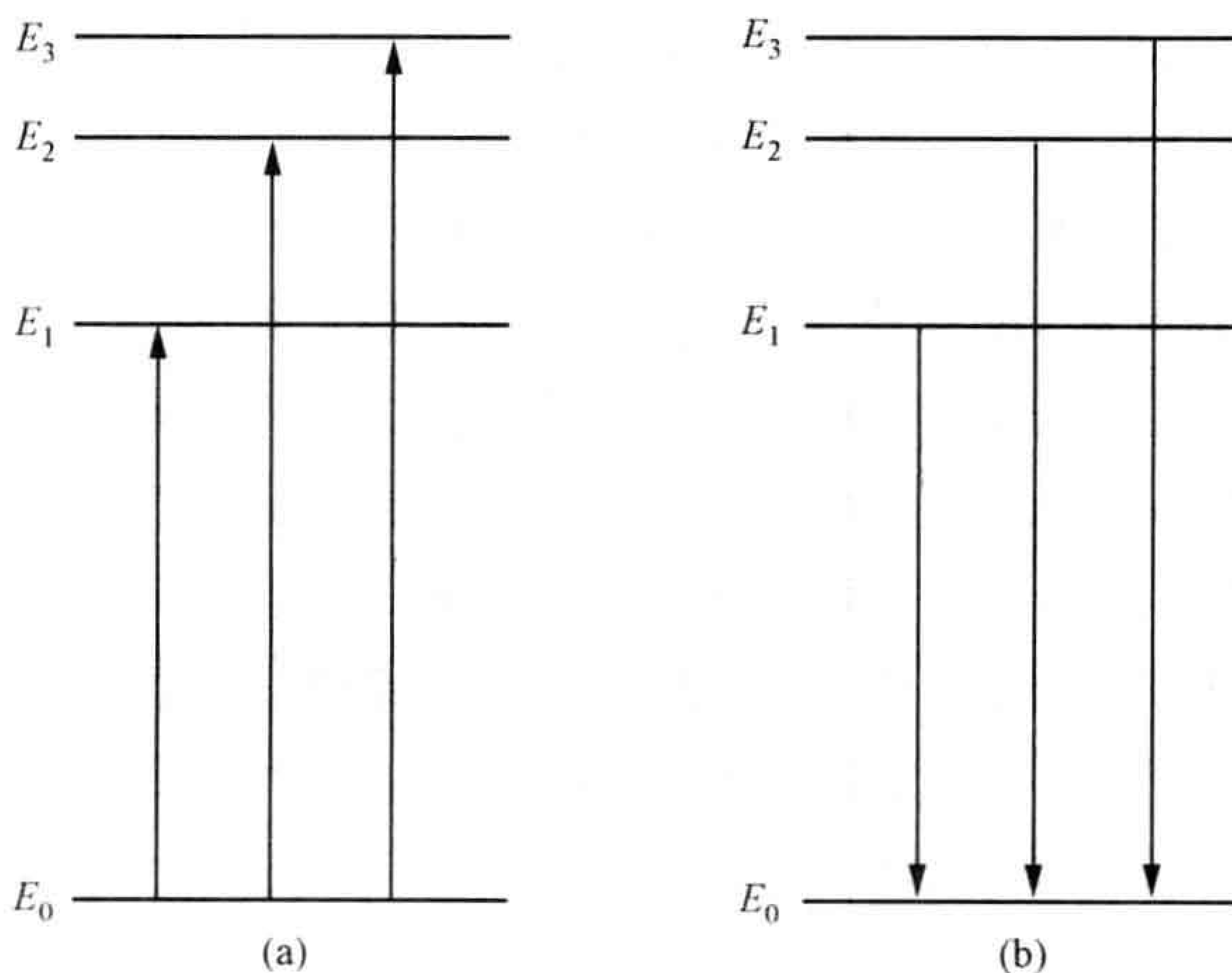


图 1.7

（a）当缺陷从基态 E_0 跃迁到较高能态 E_1、E_2、E_3 时发生光吸收；（b）当缺陷从较高能态 E_1、E_2、E_3 返回到基态 E_0 时发生光辐射。

20世纪20～30年代，研究碱金属卤化物晶体合成的Pohl首先开展了将颜色和缺陷联系起来的实验。他发现，许多方法都可以将开始无色的材料变得能够显示出强烈的色彩。这些方法包括X射线辐射、电解（将颜色从阴极转移到晶体中）或者将晶体置于碱金属蒸气中进行高温加热。Pohl是一位严谨的实验家，他对颜色的形成机制并没有公开的推测，只是简单地将颜色的形成机制归于色心（颜色中心）的存在，后来又简称为F心（F中心）。

① 颜色是对电磁波谱内波长在400～700 nm之间（实际上是380～780 nm之间，校者注）的辐射的赋名，因为该波段的电磁波辐射是能够为通常视力所感知的。如果在这一范围内的所有波长是呈类似于太阳辐射的分布，则对应的光叫作白光。

但是，主流的理论家为这种颜色现象所吸引并很快提出了关于F心的模型。20世纪30年代Frenkel（弗仑克尔）认为F心是在晶体结构畸变区捕获的电子，这一观点对该情况是不正确的，但却直接导致了激子（excitions）和极化子（polarons）等概念的发展（参见第7.2节）。Schottky（肖特基）于1934年提出F心是一个负离子空位结合一个捕获的电子，该模型建立在Gurney和Mott（莫特）于1937年以及后来Seitz等得出的牢固的量子力学基础关系之上，Seitz还将工作拓展到其他类型的色心。

11

颜色的起源如下所述。在碱金属卤化物晶体中负离子空位捕获一个电子的状态类似于一个氢原子。电子占据许多轨道中的一个，其在这些能级中的某几个之间跃迁时发生光吸收，从而为固体赋予了特征颜色。第9章将进一步讨论F心以及相关缺陷的问题。

也可以通过与杂质原子的结合将颜色引入无色晶体。矿质刚玉（α-Al_2O_3）是无色的固体。红宝石是含有呈原子级水平分散的微量Cr_2O_3杂质的Al_2O_3晶体，其晶体化学式可写成$(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$。固体中Al^{3+}正离子和Cr^{3+}正离子随机地占据在O^{2-}负离子之间的位置上，Cr^{3+}正离子为杂质置换式的Cr_{Al}缺陷。当x取非常小的值，接近于0.005时，晶体即呈现厚重的“红宝石”红色。

置换式的Cr_{Al}缺陷是晶体颜色发生显著变化的根本原因。颜色的产生是由Cr^{3+}缺陷处的3个3d电子所控制的。当Cr^{3+}离子处于真空中时，这3个3d电子全都具有相同的能量。当Cr^{3+}离子嵌入刚玉晶体之内时，这些d电子会与周围的O^{2-}离子发生相互作用。这将引起d电子轨道分裂为两组，其中一组的能量稍大于另一组，该特征叫作晶体场分裂或配位场分裂。由此导致的一个重要结果是在基态$^4A_2$之上引入3个新的能级①，即^2E、$^4T_2$和$^4T_1$。这3个能级在纯净的Al_2O_3晶体中是不存在的。

12

当白光照射到红宝石晶体上时，Cr^{3+}离子选择吸收其中的某些辐射，并从基态$^4A_2$跃迁到$^4T_2$和$^4T_1$能级（图1.8a）。由于这种跃迁，所得到的吸收谱（absorption spectrum）（图1.8b）为两个搭接在一起的钟形曲线。吸收谱线显示，紫光和绿黄光受到强烈的吸收。这意味着红宝石呈现出的颜色将为略泛蓝紫色的红色。

在发生激发的同时，许多能量较高的Cr^{3+}离子则通过发射与所吸收能量完全相等的能量，从$^4T_2$或$^4T_1$激发态返回至基态。然而，有些离子则是将能量失于晶格而仅仅回到^2E能级，并使晶体微微升温。（从量子力学机制来看，离子通过能量吸收而直接从基态跃迁到^2E态的可能性是很小的，因此^2E态只有经由这种迂回间接的过程才能被填充。）当从^2E能级返回基态时，离子发射红光（图1.8b）。最好的红

① 每个分立的能级都给了一个称为光谱项的标识符号。就目前而言，仅仅将其当成标识就足够了。如要获得更多的信息，请参阅本章末尾的扩展阅读。

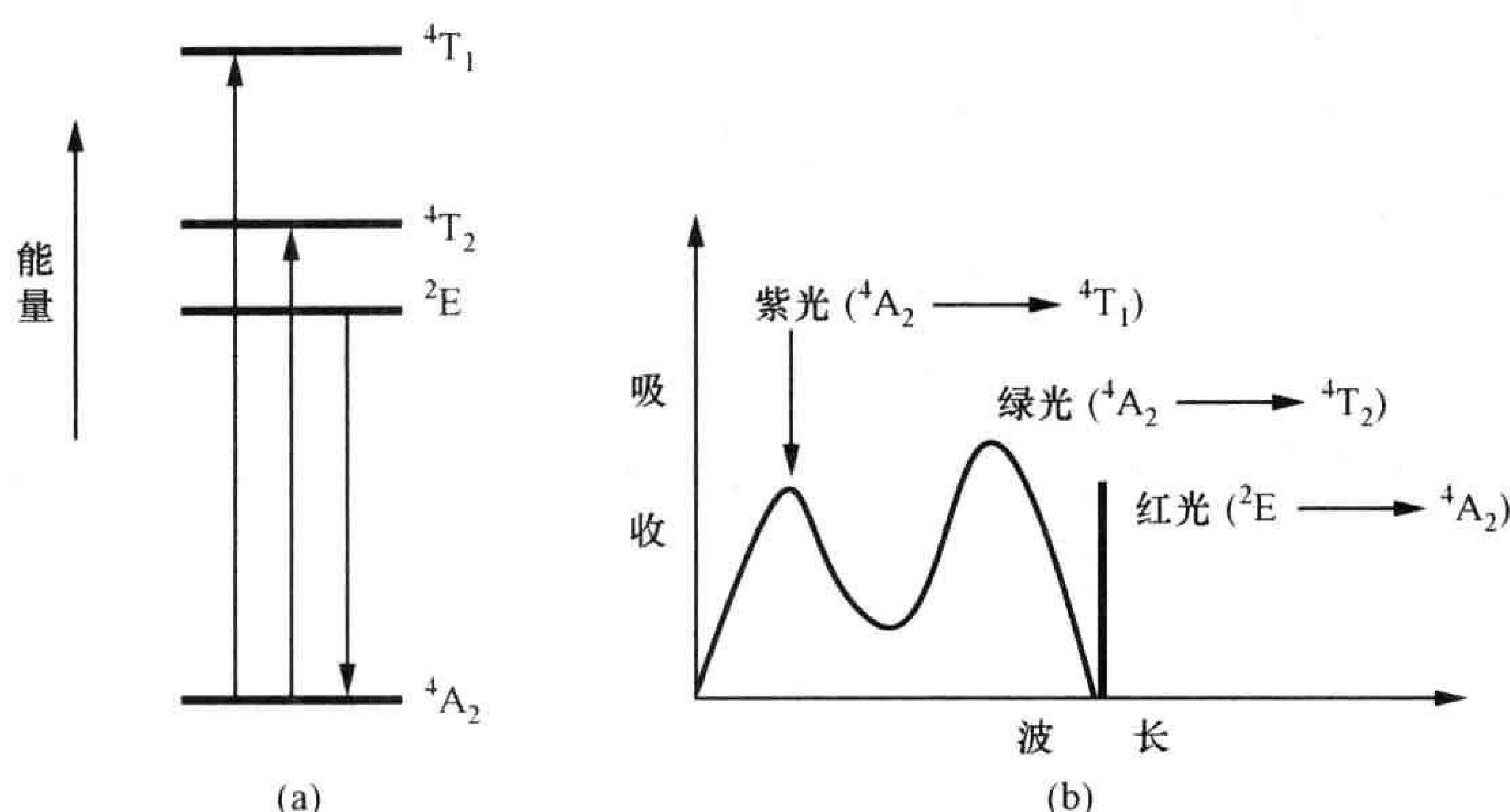


图 1.8 红宝石中的光吸收和光发射
(a) Cr^{3+} 离子的能级；(b) 红宝石的吸收谱。

宝石，其颜色由于这种额外的红色组分而得到加强。在组成接近 $Cr_{0.005}Al_{1.995}O_3$ 的条件下，这种发射可支配整个光发射，其结果是激光效应(参见第 9.9 节)。

可见，红宝石的颜色(以及红宝石激光作用)完全取决于置换式缺陷。

1.5 体相性能

关于缺陷影响力学性能方面的考虑往往要少于对光学和电子学方面的考虑，但这种影响在很多情况下都是相当重要的，特别是对于薄膜或纳米粒子。

1.5.1 晶胞尺度

13

缺陷可以使晶体晶胞的尺度发生变化。这可通过参考前面所述的红宝石来加以说明。红宝石是由纯 Al_2O_3 和纯 Cr_2O_3 组成的一个体系，其组成处于一个很小的区域。这些混合晶体的组成化学式可以写成 $(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$，其中 x 的变化范围是 $0<x<1$。固体的晶胞参数(晶格参数，点阵常数)会随着组成的变化而发生改变。于 1921 年首先提出的 Vegard(韦加，也译作“费伽”)定律是一个经验关系，根据这一定律，对于许多在两个同构相(如 NaCl 和 KCl)之间形成的固溶体，其晶胞参数都将与其两个母相结构的晶胞参数成某一线性关系(图 1.9a)：

$$x = \frac{a_{ss} - a_1}{a_2 - a_1}$$

即

14

$$a_{ss} = a_1 + x(a_2 - a_1)$$

式中 a_1 和 a_2 是母相的晶胞参数，a_{ss} 是固溶体的晶胞参数，x 是晶胞参数为 a_2 的母相的摩尔分数。(该关系适用于所有的晶胞参数，包括 a、b、c 和任意轴向之间的夹

角。)这一定律简单地表达了这样一个思想,即晶胞参数是固溶体中组成原子尺寸的直接结果。Vegard 定律的理想形式几乎从未得到精确的遵循。位于理想线之下的晶胞参数图线(图 1.9b)称为对 Vegard 定律呈负偏差,而位于理想线之上的晶胞参数图线(图 1.9c)称为对 Vegard 定律呈正偏差。在这些情况下,原子间的相互作用使尺寸效应发生了变化,这是对 Vegard 定律出现偏差的原因。在所有情况下,组成对晶胞参数的关系图线都可用来确定固溶体的中间结构形式。

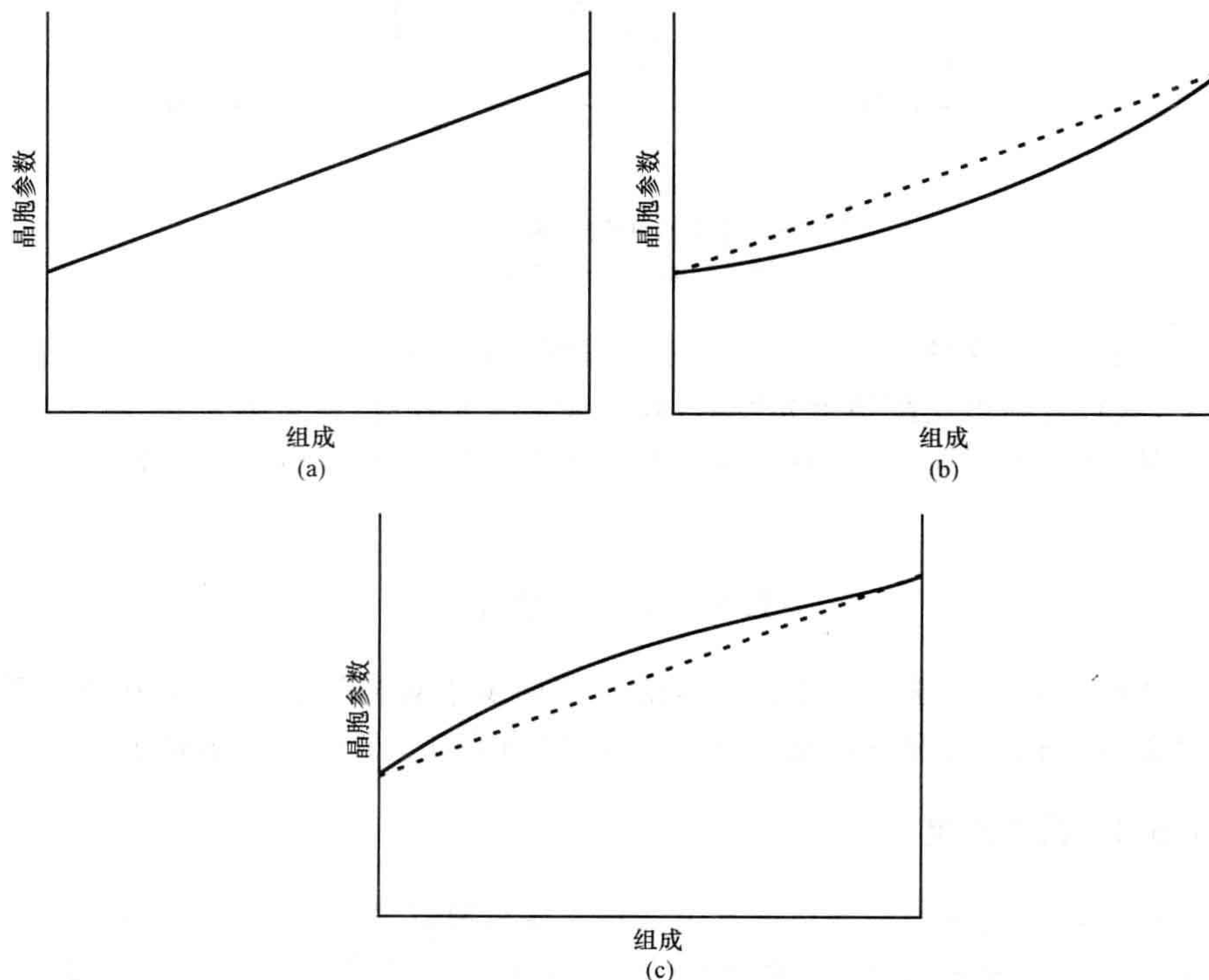


图 1.9 关于固溶体和合金的晶胞参数与组成关系的 Vegard 定律
(a) 理想的 Vegard 定律行为;(b) 对 Vegard 定律的负偏差;(c) 对 Vegard 定律的正偏差。

1.5.2 密度

X 射线衍射可精确地测量晶胞的尺度。如果已知材料的结构类型,则也可以知道其对应理想晶胞所包含的内容。因此,对于类似刚玉的结构组成为 M_2O_3 的晶胞,则包含了 12 个 M 原子和 18 个 O 原子(参见补充材料 S1)。这使得固体物质的理论密度易于计算:将晶胞中所有原子的质量加起来,然后将总质量除以晶胞体积即得。

在理论估计可能出现的几种点缺陷的基础上,通过对固体的理论密度和测量

密度的比较，可以最终确定固体中实际存在的点缺陷种类。这在早期就已实现，其一般步骤为：

1. 测出固体的成分；
2. 测出固体的密度；
3. 测出固体的晶胞参数；
4. 计算各种可能的点缺陷存在状态下的固体理论密度；
5. 将实验密度与各个理论密度分别进行比较，甄别出哪一种点缺陷模型与数据最为吻合。

该方法可以用1933年关于方铁矿（浮氏体）缺陷的经典研究为例来说明。方铁矿是一种铁的一氧化物，其结构类型为氯化钠（NaCl）结构，其晶胞中含有4个Fe原子和4个O原子，理想组成为$FeO_{1.0}$，而实际组成是富O的，且晶胞尺度随组成而变化（表1.1）。因为方铁矿结构中存在的O原子要多于Fe原子，所以其实际组成可以通过如下方式来获得：假定其晶胞中存在的O原子过剩（间隙O原子缺陷），则得到的组成为FeO_{1+x}；或者存在Fe原子的空位，则得到的组成为$Fe_{1-x}O$。比较材料的实际密度和理论密度，即可能确定出其中哪一种假定是正确的。 **15**

表1.1 方铁矿的实验数据

O/Fe比	Fe/O比	晶胞参数/nm	密度/($kg \cdot m^{-3}$)		
			测量值	对间隙O的计算值	对Fe空位的计算值
1.058	0.945	0.4301	5728	6076	5740
1.075	0.930	0.4292	5658	6136	5706
1.087	0.920	0.4285	5624	6181	5687
1.099	0.910	0.4282	5613	6210	5652

注：数据源自E. R. Jette and F. Foote. *J. Chem. Phys.*, **1**, 29(1933)。

例如，考虑表1.1中第1行数据的情况，O:Fe的比例为1.058，测量密度为5728 $kg \cdot m^{-3}$，立方晶胞参数a为0.4301 nm。

1. 假定晶体结构中的Fe原子是完整的理想排列，与氯化钠结构中的金属原子排列一样，并且其中0.058的超过正常负离子位置数的O过剩是由于间隙O原子的存在。那么，结构中的晶胞就含有4个Fe原子和（4×1.058）个O原子。由计算得其密度为6076 $kg \cdot m^{-3}$。

2. 假定晶体结构中的O原子是完整的理想排列，与氯化钠结构中的非金属元素原子排列一样，并且晶胞在Fe原子的位置上含有一些空位。在这种情况下，一个晶胞将会含有4个O原子和（4/1.058）个Fe原子，也就是说，一个晶胞含有4个$Fe_{0.945}O$。此时由计算得其密度为5740 $kg \cdot m^{-3}$。

上述两种取值的差别是很大的，可很好地处于密度测定的精度范围内。实验

值符合 Fe 原子位置的空位假定模型，见表 1.1 列出的所有结果，表明在一些 Fe 原子位置上存在着空位的组成式 $Fe_{1-x}O$ 可更好地反映结构。

尽管这种分析是对的，但仍属于一种不能提供任何真实结晶学信息的宏观方法。氧原子空位可以通过许多方式进行排列。事实上，已有发现空位形成空位簇，空位簇可以视为镶嵌在氯化钠结构基体中的具有尖晶石结构的相近较高氧化物 Fe_3O_4 的碎片（参见第 4.4.2 节）。

从 Vegard 定律出发，固溶体的密度显然也应该是母相密度的线性函数，其母相决定着溶质的固溶极限。

16

1.5.3 体积

固体周围的压力可直接影响到其点缺陷的存在（参见第 7 章）。其中氧分压是最常遇到的情况，但在高温条件下水蒸气和挥发性金属的分压也很重要。缺陷分布的改变对晶胞尺度具有直接的作用，因而对固体的整体尺度也有直接的作用。这些尺度变化如同密度方面的变化一样，可以用来推断点缺陷存在的类型，但是其辨别度比较低。例如，二氧化铀 UO_2 可获得 O 而形成超化学计量相 UO_{2+x}。二氧化物 $UO_{2.0}$ 的平衡氧分压大约是 10^{-9} Pa，具体取值决定于温度。当氧化物周围的氧分压增加到此值以上时，固体获得氧并发生体积膨胀。这种膨胀是不均匀的，而且达到最大值后即减小（图 1.10）。这一变化的一个可能原因就是间隙氧离子引起了起始的膨胀。当间隙氧离子达到较高浓度时，缔结将导致体积塌陷。需要 X 射线或其他结构分析来进一步探索这种模型（参见第 4.4.3 节）。

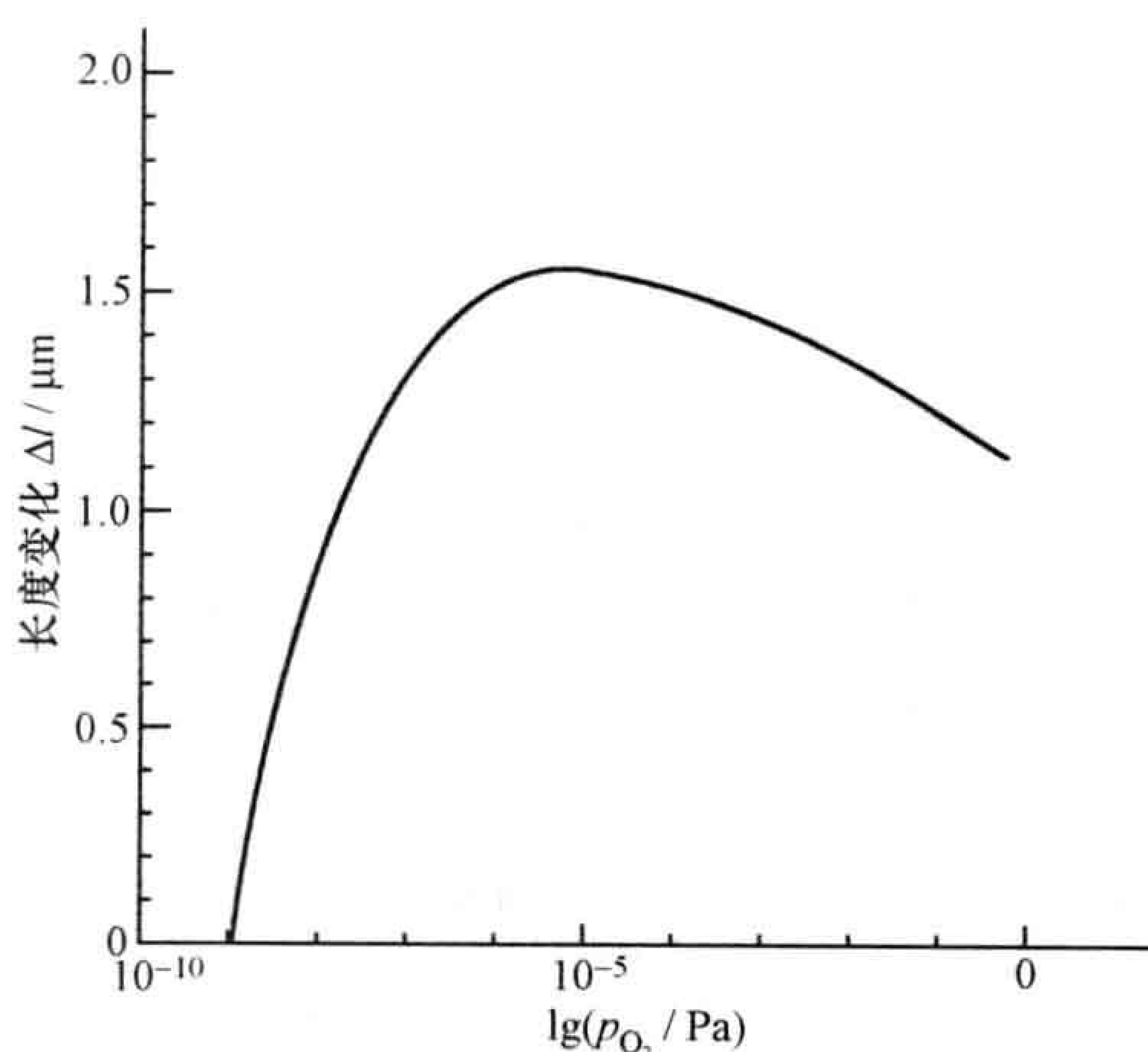


图 1.10 1200 ℃下富 O 二氧化铀 UO_{2+x} 单晶的长度随氧分压的变化

［数据取自 L. Desgranges, M. Gramond, C. Petot, G. Petot-Ervas, P. Ruello and B. Saadi, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2683—2686 (2005)。］

密度、晶胞尺度和宏观体积的变化具有重大的作用。在产生点缺陷(或点缺陷的缔合体)的环境下,如在核反应堆的部件中或核废料的储藏容器中,辐射会导致点缺陷的出现,尺度变化可引起部件的失效或断裂。

17

缺陷分布方面的这种变化可以对器件制造和器件工作起到关键性的作用。例如,像放置在真空中的 SiO 等氧化物薄膜,即可能存在大量的负离子空位点缺陷。类似地,在惰性气氛中溅射沉积形成的薄膜,即可能在结构中既含有空位缺陷又含有惰性气体间隙原子。当这些薄膜接下来暴露在不同的条件下,例如高温潮湿空气中,那么点缺陷分布的变化将引起薄膜尺度的变化,而这种尺度的变化可能导致薄膜的屈曲起皱或者撕裂。

用于电化学电池和蓄电池的离子导体(参见第 6 章)具有高的点缺陷分布。例如,燃料电池中的固体陶瓷电解质板件,其工作环境往往是一侧处于氧化条件,而另一侧却处于还原条件。在这些条件下陶瓷电解质在点缺陷分布方面的重大变化是可以预知的,这样的变化可以造成电解质板件的弯折或者断裂。

如果点缺陷相互作用形成缺陷簇或者类似的结构,如在 $Fe_{1-x}O$ 或 UO_{2+x} 中,则上述的这些效应都会得到增强(参见第 4.4 节)。这样的缺陷簇可以抑制低温下相变。在缺陷簇发生分离的情况下,如固体氧化物燃料电池中就有这种情况,这时体积变化效应就相当明显,并导致构件的破坏。

1.5.4 杨氏模量(弹性模量)

杨氏模量 E 描述了固体尺度变化(以应变 ε 表示)对施加作用力(以应力 σ 表示)的响应:

$$\sigma = E\varepsilon$$

这就是所谓的 Hooke(胡克)定律。[杨氏模量常常被称为弹性模量,但由于对固体定义了许多不同(对称性相关)的弹性模量,因此一般性的术语,即弹性模量,是不够准确的。] 含有点缺陷的固体的杨氏模量值与不含缺陷的固体有着明显的差异。这在某些应用场合是十分重要的。例如,固体氧化物燃料电池(参见第 6 章)使用氧化钙稳定的氧化锆或氧化钇稳定的氧化锆作为电解质。这些电池在 700～1000 ℃之间的温度下工作,其电解质中的氧离子空位即在这一温区大量产生。由于电池使用过程中出现的热循环,其力学破坏一直是一个没有得到解决的问题。现已发现,电解质的杨氏模量随着氧离子空位数量的增加而显著地降低,从而导致力学性能恶化的问题。

这些实例表明,必须注意到点缺陷对体相性能和力学性能可能产生的影响。尽管其作用不如对电子学性能以及光学性能那么明显,但也足以决定器件使用的成败。

18

1.6　热电性能：以 Seebeck(塞贝克)系数为例

当含有空穴或电子等快迁移载流子的材料两端处于不同温度下时，将会产生电压，这一现象称为 Seebeck 效应，也称热电效应(图 1.11)。材料的 Seebeck 系数(也称热电系数)α 定义为无电流通过时材料两侧产生的电势与对应温差的比值[①]：

$$\alpha = \pm \frac{\varphi_H - \varphi_C}{T_H - T_C} = \pm \frac{\Delta\varphi}{\Delta T}$$

式中 φ_H 和 φ_C 分别为试样热端和冷端的电势，T_H 和 T_C 分别为试样热端和冷端的热力学温度(绝对温度)。就本书所述，Seebeck 系数的主要优点是能够根据其正负号和数值大小衡量载流子的属性和浓度，以及在某些简单的假定条件下产生载流子的缺陷存在数量。

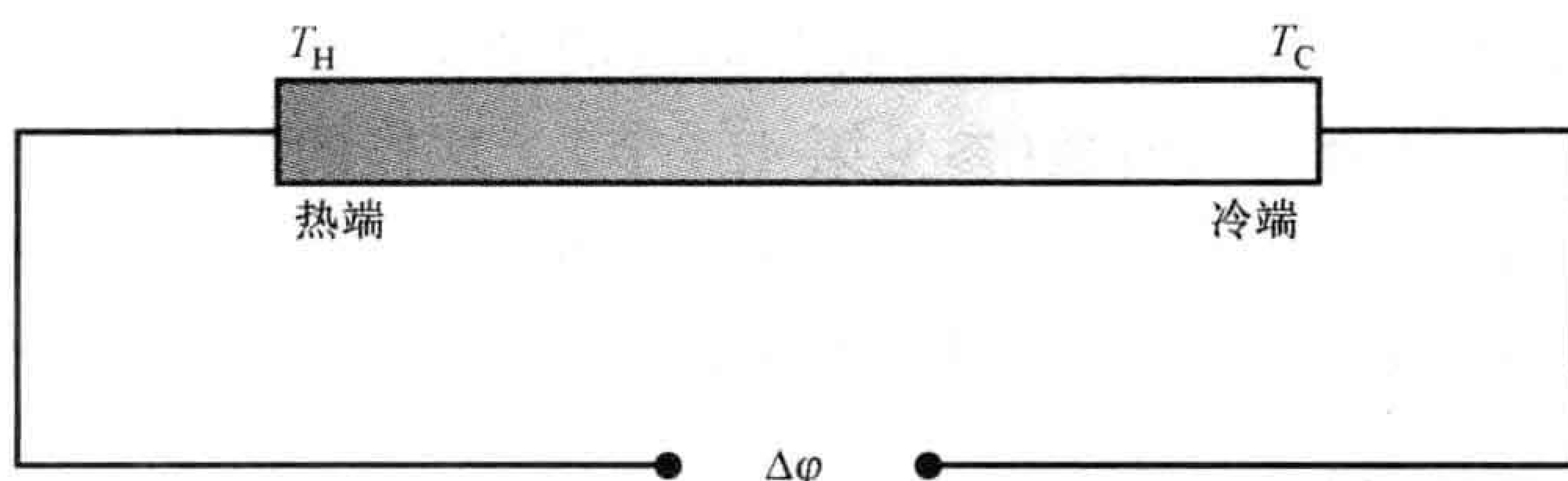


图 1.11　Seebeck 效应

一端保持在高温 T_H 而另一端在低温 T_C 的试样，将产生电势差 $\Delta\varphi$。

对于具有快迁移电子的材料，即 n 型半导体，试样冷端相应于热端为“负”，此时即记 Seebeck 系数为负数。在快迁移载流子为正空穴的情况下，即对于 p 型半导体来说，试棒冷端相应于热端为“正”，此时 Seebeck 系数即记为正。例如，NiO、CoO 和 FeO 的非化学计量形态的 α 均为正值，表明传导是通过空穴进行的；而非化学计量的 ZnO 具有负值的 α，表明传导是通过电子进行的。当材料同时存在两类载流子时，数量最多的一种将支配测试结果。

Seebeck 系数的大小与快迁移载流子的浓度有关，在低缺陷浓度就能获得最大值，而其他分析缺陷分布的方法精度较低。通过含缺陷材料的位形熵(构型熵)估算，可得到缺陷数量与 Seebeck 系数间的关系。已发现了许多这种估算形式，它们都依赖于略有不同的近似(参见补充材料 S3)。其中最直接的形式为

① Seebeck 系数常常被称为热电功率，标为 Q 或 S。并不是两个表示就好。Seebeck 系数的单位不同于功率的单位。符号 Q 更多地用来表征材料的热传输。符号 S 则容易与快迁移载流子的熵产生混淆，这一点很重要，因为 Seebeck 系数等于一个快迁移载流子的熵(参见补充材料 S3)。

$$\alpha = \pm \left(\frac{k}{e}\right)\left[\ln\left(\frac{n_0}{n_d}\right)\right]$$

式中 n_0 是含有缺陷的亚晶格中的位置数，n_d 是导致快迁移电子或空穴的缺陷数，且有 $k/e=86.17\ \mu V \cdot K^{-1}$。$\alpha$ 对于 p 型材料取正号，对于 n 型材料取负号。注意到 n_0/n_d 随着缺陷数的减少而增大，因此预计 α 在缺陷数量最小时获得最大值。

19

该式在形式上与 Heikes 方程是等价的：

$$\alpha = -\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left(\frac{1-c}{c}\right) \quad （对于电子）$$

$$= +\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left(\frac{1-c}{c}\right) \quad （对于空穴）^{①}$$

式中 c 为存在缺陷（或快迁移载流子）的分数（参见补充材料 S3）。这一形式是有用的，因为 c 值与试样的组成直接相关。例如，具有钙钛矿结构的材料 $LaNi_xCo_{1-x}O_3$ 就可以用这种方式来分析。在母体化合物 $La^{3+}Co^{3+}O_3$ 中，每个置换 Co^{3+} 离子的 Ni^{2+} 离子都要使得另一个 Co^{3+} 离子转变成 Co^{4+} 离子，以保持电中性。每个 Co^{4+} 离子都可以认为是一个 Co^{3+} 离子加上一个被捕获的空穴。因而，导电性即可认为是通过空穴从一个 Co^{4+} 离子迁移到一个相邻的 Co^{3+} 离子而发生的：



$$Co^{4+} + Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + Co^{4+}$$

亦即



$$(Co^{3+} + h^{\cdot}) + Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + (Co^{3+} + h^{\cdot})$$

快迁移空穴的数量等于掺杂 Ni^{2+} 离子的数量，所以 Heikes 方程中的分数 c 等于 $LaNi_xCo_{1-x}O_3$ 中的 x。按照理论，Seebeck 系数 α 为正，在 x 为低值时最大，且随 x 增大而减小（图 1.12）。将值 $c=0.02$ 代入方程得出 $\alpha=+335\ \mu V \cdot K^{-1}$，这与实验值 $360\ \mu V \cdot K^{-1}$ 有着良好的一致（Robert *et al.*，2006）。注意到，上述例子也表明，由实验确定的 Seebeck 系数，可以用来估计掺杂氧化物中的杂质浓度。

20

① 注意，对于空穴的方程形式经常写成

$$\alpha = -\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left(\frac{c}{1-c}\right)$$

这等价于 $\ln x = -\ln(1/x)$。

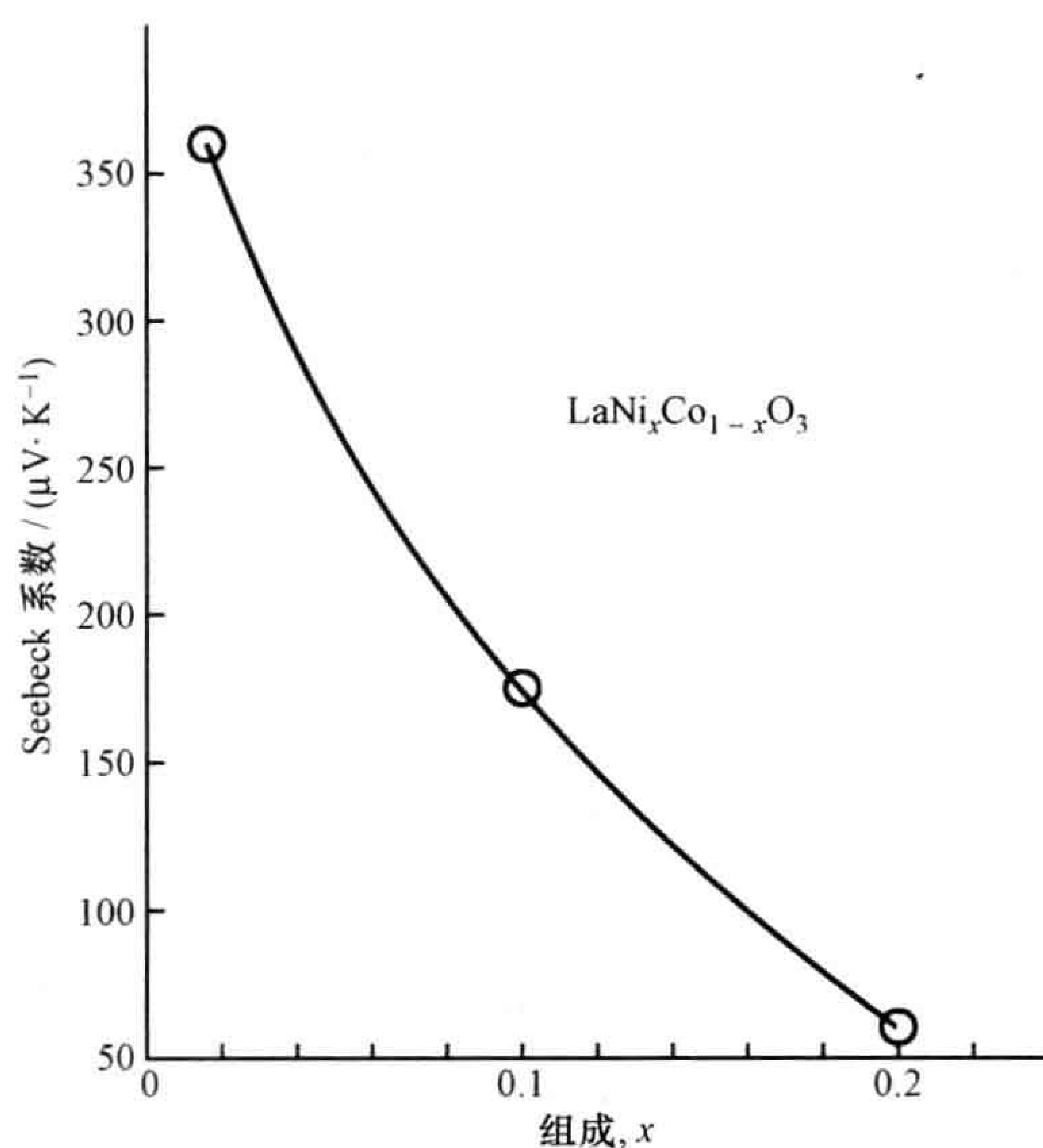


图 1.12 氧化物 $LaNi_xCo_{1-x}O_3$ 的 Seebeck 系数作为其组成 x 的函数
[数据源自 R. Robert, L. Becker, M. Trottmann, A. Reller and A. Weidenkraft, *J. Solid State Chem.*, **179**, 3893—3899 (2006)。]

1.7 点缺陷标记

点缺陷分布深深地影响着材料的物理性能和化学性质。为了描述这些结果，需要一套简单而一致的符号系统。使用最广泛的符号系统乃是 Kröger-Vink(克罗格-明克)符号。应用这一形式，我们有可能通过化学方程来描述缺陷构成，因而可能采取化学热力学这一有力的方法来处理缺陷平衡的问题。

在 Kröger-Vink 符号系统中，空置的原子位置，即空位，用符号 V 来标记。我们知道，V 是元素钒的化学符号，所以在可能发生混淆的地方附加规定，把空位的符号写成 Va。正常占据位置上空缺的原子，由元素的标准化学符号标明，写成下角标。以 NiO 中的情况为例，符号 V_O 即表示一个氧原子空位，而 V_{Ni} 即表示一个镍原子空位。

21

结构中已经被另一个原子所置换的缺陷位置，通过缺陷杂质原子占据处正常原子的化学符号下角标来表示。给出杂质的正常化学符号，其被占用的位置写成下角标，下角标符号即为正常占据该位置的原子的化学符号。因此，在 NiO 中一个占据 Ni 原子位置的 Mg 原子，就写成 Mg_{Ni}。如果晶体中的原子占据了错误的位置，采用同样的命名法则。例如，GaN 中的反占位缺陷即写成 Ga_N 和 N_{Ga}。

对于间隙位置,即晶体中没有被原子正常占据的位置,由下角标 i 表示。比如说,F_i即可表示在萤石 CaF_2晶体中的一个间隙氟原子。

一个或多个晶格缺陷可能发生相互之间的结合,也就是说,共同缔合形成缺陷簇。这些缺陷簇通过圆括号内写入其组成来表示。例如,($V_M V_X$)即代表一个金属位置的空位与一个非金属位置的空位结合形成的一个空位对。

1.8 缺陷所带电荷

从事缺陷研究工作最困难的问题之一,就是确定所关注离子和原子所带的电荷,特别是在离子晶体中。Kröger-Vink 符号标记通过仅仅考虑有效电荷(q_e)的方式,回避了确定缺陷所带真实电荷(z_d)的问题。缺陷的有效电荷是缺陷对于完整晶体中同一位置存在电荷而言具有的电荷。因此,有效电荷是相对电荷。对于原子或离子,其有效电荷等于缺陷所带的真实电荷 z_d减去完整晶体中所占位置的真实电荷 z_s:

$$q_e = z_d - z_s \tag{1.1}$$

为了将有效电荷与真实电荷区别开来,使用上角标“$'$”表示单元有效负电荷,使用上角标“$^{\cdot}$”表示单元有效正电荷。缺陷的真实电荷仍采用上角标符号“$-$”和“$+$”来表示。

1.8.1 电子和电子空穴

最容易让人想到的荷电缺陷即是电子。在含有缺陷的晶体中,有那么一部分电子可以自由地在基体中穿行。这些电子用符号“e'”来标记。上角标“$'$”表示电子所带的有效负电荷(q_e),写成这种形式是为了强调考虑的是相对于周围环境而不是作为一种孤立的真实点电荷。在半导体物理中,在晶体中自由地传输电流的电子浓度经常用符号 n 表示。

22

在半导性固体中与电子相当的另一种荷电缺陷是空穴,用符号“$h^{\cdot}$”表示。每个空穴带有一个$+1$ 的有效正电荷 q_e,其中上角标“$^{\cdot}$”表示强调考虑的是相对于周围结构。半导体物理中,在晶体中自由地传输电流的空穴浓度常常用符号 p 表示。

1.8.2 原子缺陷和离子缺陷

点缺陷可以负载电荷。在离子晶体中,可以认为这是常态。这些缺陷带有的有效电荷是缺陷相对于完整晶体结构中同一点存在或预计电荷而具有的电荷。下面举例说明这一概念,考虑在某一离子晶体物质中的情况,如 NaCl,可以方便地将其考虑成荷电离子 Na^+ 和 Cl^- 的构成。什么是 NaCl 结构中的钠空位 V_{Na}所带的

有效电荷？通过式(1.1)，可容易地获得其结果。空位的真实电荷 z_d是 0。完整晶体中所在位置的真实电荷 z_s是由于 Na^+ 的存在，也就是说，其为+1，所以有

$$q_e = z_d - z_s = 0 - 1 = -1$$

相对于所在位置的正常情况，空位好像是带有一个等量的有效负电荷−1。因此，NaCl 中钠离子(Na^+)位置上的空位即写成 V_{Na}'。

一般地，正离子的缺失会留下一个相对于正常占位而言为有效负电荷的空位。同一位置可以存在多个有效负电荷，此时写成上角标“n'”。在 CaO 晶体中的一个 Ca^{2+} 离子空位将带有“$2'$”个有效负电荷，其空位符号为 $V_{Ca}^{2'}$，这可从式(1.1)求得

$$q_e = z_d - z_s = 0 - 2 = -2$$

同样的推理表明，负离子的缺失会出现相对于负离子正常占位而导致的有效正电荷。相对于晶体中负离子位置的正常情况，氯离子(Cl^-)位置的空位荷正电。应用式(1.1)，有

$$q_e = z_d - z_s = 0 - (-1) = +1$$

所以，空位具有的有效电荷为+1，可将其写成 $V_{Cl}^{\cdot}$。

23

总的来说，负离子的缺失一般会使所在位置具有正的有效电荷。同一位置可以存在多个有效正电荷，此时写成上角标“$n\cdot$”。在 CaO 晶体中，一个氧离子(O^{2-})空位将带有的有效正电荷为

$$q_e = z_d - z_s = 0 - (-2) = +2$$

其空位的符号为 $V_O^{2\cdot}$ 。

相对于主晶格而言，有效电荷可能是任意的缺陷。这些缺陷的表示是给适当符号加上角标，如 V_M、V_X、M_i、M_X，以及缔合缺陷($V_M V_X$)。

晶体中的间隙位置，是正常情况下未被占用的位置，这种位置上没有前期存在的电荷。当原子或离子占用间隙位置时，其真实电荷即是其有效电荷。所以，对于处在间隙位置的 Zn^{2+}，由式(1.1)有

$$q_e = z_d - z_s = 2 - 0 = 2$$

其缺陷符号为 $Zn_i^{2\cdot}$ 。

由另一不同价的离子置换一价离子，即异价置换，将产生荷电缺陷。例如，在 NaCl 中的钠位置上，由像 Ca^{2+} 这样的二价离子来取代单价的 Na^+ 离子，得到有一个附加正电荷的局部电荷：

$$q_e = z_d - z_s = 2 - 1 = 1$$

其缺陷具有一个有效正电荷，用符号 $Ca_{Na}^{\cdot}$表示。

并不是所有的缺陷都负载有效电荷。这往往无需标明。例如，假设 NaCl 中的钠离子 Na_{Na}被钾离子取代，表示为 K_{Na}。显然，其缺陷没有有效电荷：

$$q_e = z_d - z_s = 1 - 1 = 0$$

因此，该缺陷按照有效电荷来说是电中性的。同样，可以描述引入二硫化钛 TiS_2 中所有间隙位置的电中性锂原子，其可以写成 Li_i。然而，根据有效电荷来强调缺陷呈电中性，在有些时候显得很重要。使用上角标"×"清楚地标明。所以，当需要指明有效电荷情况时，置换 Na^+ 离子的 K^+ 离子可写成 $K_{Na}^{\times}$。类似地，间隙 Li 原子可表示为 $Li_i^{\times}$，以在必要的场合强调缺陷上没有有效电荷。

某些缺陷被称为"两性缺陷"①。这些缺陷依赖于环境条件，既可以负载正的有效电荷，又可以负载负的有效电荷。例如，将 Li^+ 加入到硒化锌 ZnSe 中，可形成锂间隙 $Li_i^{\cdot}$，其真实电荷与有效电荷是相等的，如同上文提到的。另一种情况是，离子形成置换缺陷，如 Li^+ 离子占据 Zn^{2+} 离子的位置，标记为 Li_{Zn}'。这两种状态的分布是可以发生变化的，比如随着锂的浓度而变化，缺陷分布的电性质也可以发生相应的变化。

25

可以将离子缺陷上的有效电荷考虑成通过虚键与缺陷相连。如果该键是弱键，则有效电荷可以得到释放，比如在热能作用下得到释放，从而能够在外加电场中自由地移动，因此可为材料的导电性提供贡献。将缺陷上的有效电荷考虑成牢固地与缺陷结合在一起，还是考虑成自由地处于晶体中，取决于检测固体物理性能时所获得的结果。

表 1.2 总结了 Kröger-Vink 符号标记法的主要特点，图 1.13 则以含有 Ni^{2+} 和 O^{2-} 离子的晶体中的点缺陷为例对其进行了说明。

表 1.2 晶体缺陷的 Kröger-Vink 符号标记法[a]

缺陷类型	记 号	缺陷类型	记 号
金属(M)位置上的金属空位	V_M	非金属(Y)位置上的非金属空位	V_Y
金属(M)位置上的杂质金属(A)	A_M	非金属(Y)位置上的杂质非金属(Z)	Z_Y
间隙金属(M)	M_i	间隙非金属(Y)	Y_i
电中性的金属(M)空位	$V_M^{\times}$	电中性的非金属(Y)空位	$V_Y^{\times}$
带有效负电荷的金属(M)空位	V_M'	带有效正电荷的非金属(Y)空位	$V_Y^{\cdot}$
带有效正电荷的间隙金属(M)	$M_i^{\cdot}$	带有效负电荷的间隙非金属(X)	X_i'
带 n 个有效正电荷的间隙金属(M)	$M_i^{n\cdot}$	带 n 个有效负电荷的间隙非金属(Y)	$Y_i^{n'}$
自由电子[b]	e'	自由空穴[b]	$h^{\cdot}$
缔合缺陷(空位对)	$(V_M V_Y)$	带有效正电荷的缔合缺陷	$(V_M V_Y)^{\cdot}$

[a] 本系统命名法则的确切定义以及更多的例子见文献 *IUPAC Red Book on the Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Chapter 1.6。

[b] 这些缺陷的浓度常常分别用 n 和 p 表示。

① "两性"是化学术语，(主要)用来描述既能与酸反应又能与碱反应的氧化物或氢氧化物。在本书的应用中，该术语与酸碱性质无关。

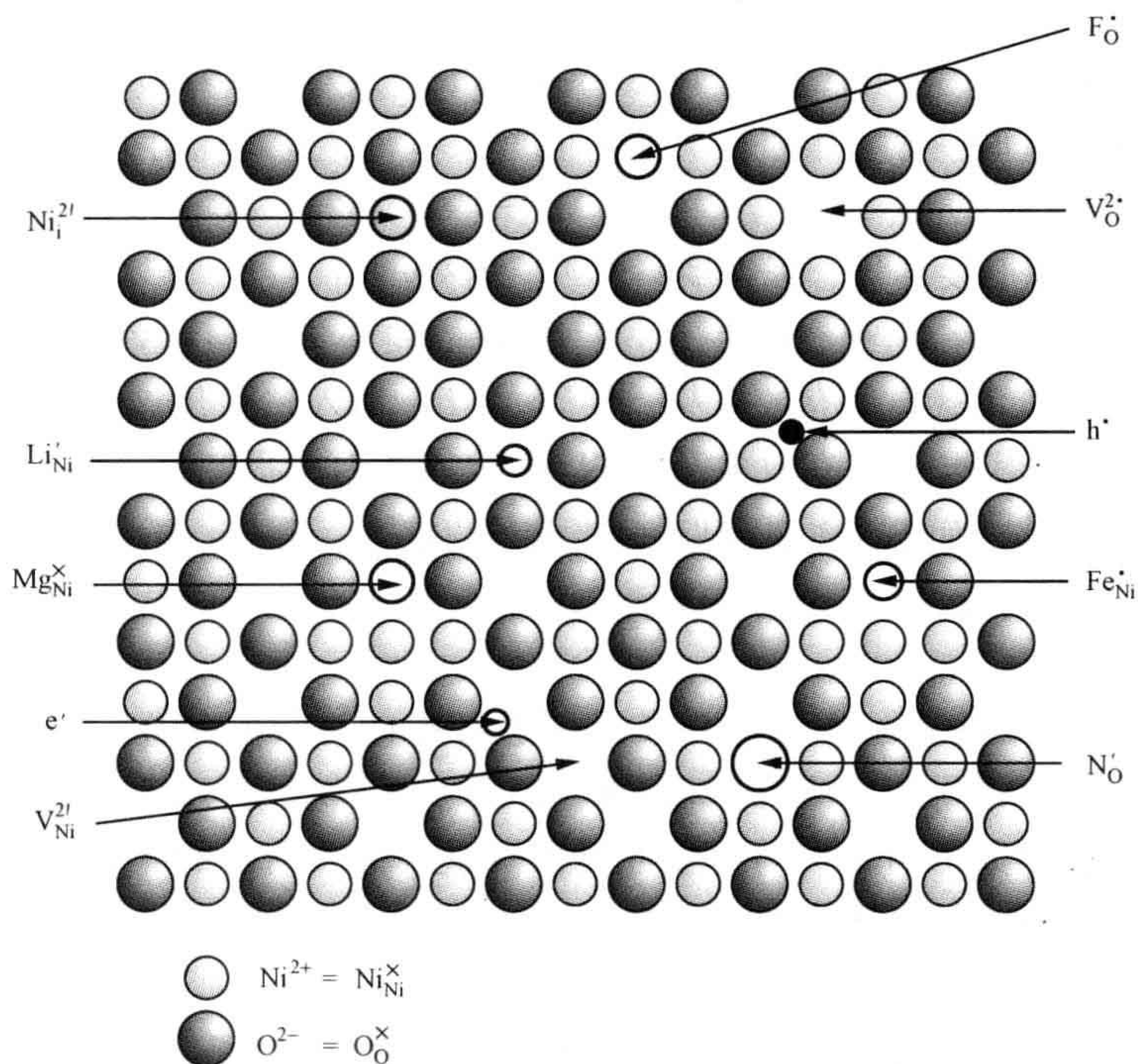


图 1.13 氧化镍 NiO 中的点缺陷(示意图)

$V_{Ni}^{2'}$,Ni^{2+} 空位;$Ni_i^{2'}$,Ni^{2+} 间隙;Li'_{Ni},Ni^{2+} 位置上的 Li^+;$Mg_{Ni}^{\times}$,Ni^{2+} 位置上的 Mg^{2+};$Fe_{Ni}^{\bullet}$,Ni^{2+} 位置上的 Fe^{3+};$V_O^{2\bullet}$,O^{2-} 空位;N'_O,O^{2-} 位置上的 N^{3-};$F_O^{\bullet}$,O^{2-} 位置上的 F^-;e′,自由电子;$h^{\bullet}$,自由空穴。

1.9 点缺陷的平衡:Schottky(肖特基)缺陷和 Frenkel(弗仑克尔)缺陷

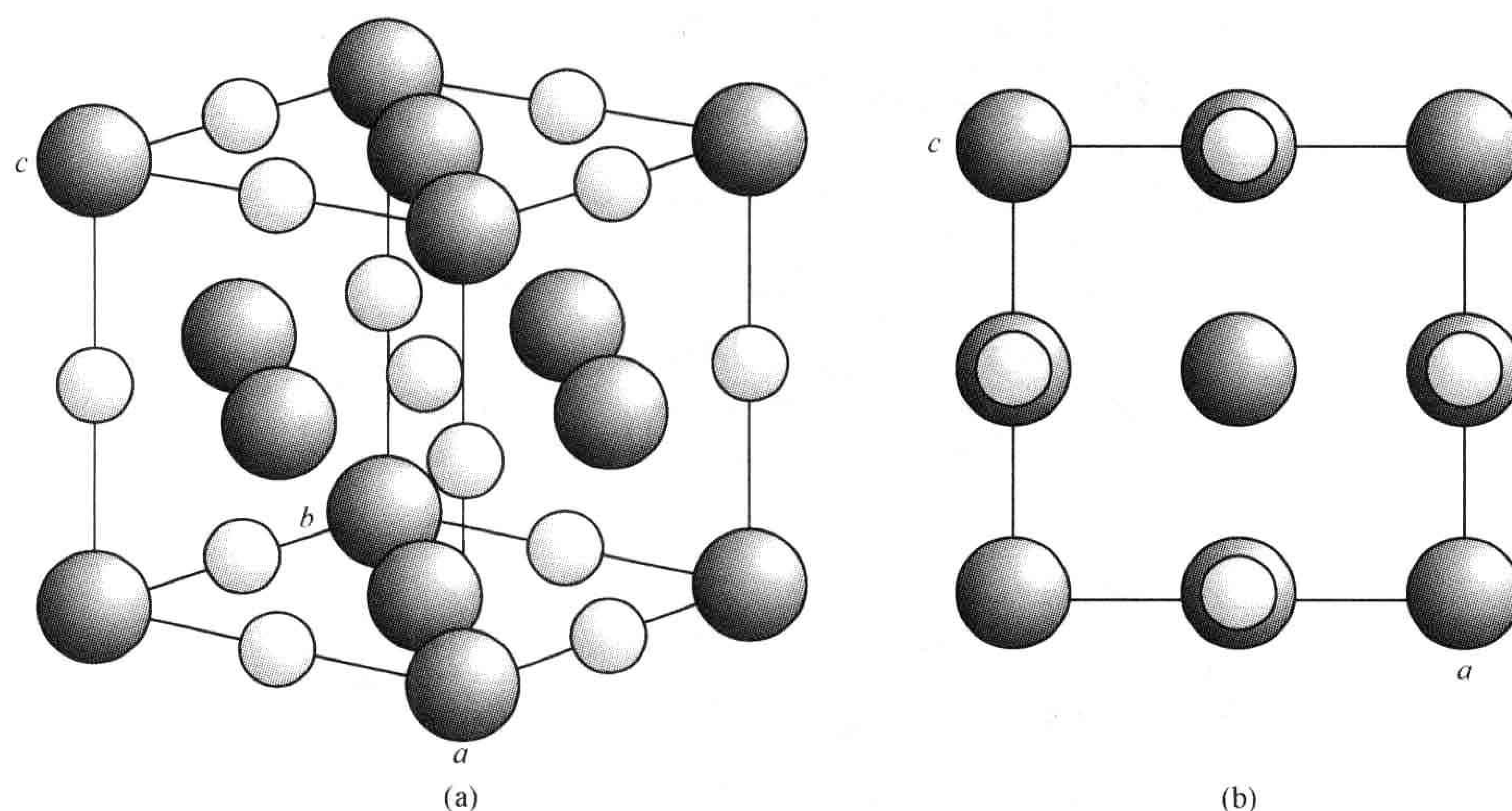
1.9.1 Schottky 缺陷

化合物由多于一种化学元素的原子所组成。纯化合物中存在的缺陷类似于单原子物质,但在这种与物质组成相关联的情况下,具有更多的复杂性。本章讨论限于晶体组成(基本上)固定的情况,这种固体称为化学计量化合物。(组成发生变化的情况在本书第 4 章和许多其他地方都进行了讨论,这种类型的固体称为非化学计量化合物。)组成问题可由简单化合物如氯化钠进行举例说明。

氯化钠又称岩盐,由等量的钠(Na)原子和氯(Cl)原子组成,化学式为 NaCl,具有简单的结构(图 1.14)。作为一个很好的一级近似,可以将该物质视为由离子组成。正离子亚晶格中引入空位将打破组成和电荷平衡。如果出现这样的空位量为

x，则晶体的化学式就将是 $Na_{1-x}Cl$，整个材料将会有 $x-$ 的过量负电荷。这是因为在总量上氯离子的数量多于钠离子的数量，化合物化学式可写成 $[Na_{1-x}Cl]^{x-}$。负离子亚晶格的情况同样如此。如果负离子亚晶格位置上的空位量为 x，则材料在总体上将具有正电荷，因为钠离子的数量多于氯离子的数量，化学式即成为 $[NaCl_{1-x}]^{x+}$。平常氯化钠的晶体不会在总体上显示出负电荷或正电荷，也不会有偏离 NaCl 的化学式。因此，如果在这些晶体中出现空位，则正离子亚晶格的数量和负离子亚晶格的数量必须平衡，以保持正确的化学式并维持电中性。这意味着必须将等量的空位引入到两种亚晶格中。

26



(a) (b)

图 1.14 氯化钠 NaCl 的晶体结构
(a) 一个晶胞的前视图；(b) b 轴方向[010]的投影图。

Schottky 和 Wagner 构想了该种情形，其思想公布于 1931 年。任何晶体中正离子空位和负离子空位两者平衡分布而出现的缺陷，现在都被称为 Schottky 缺陷，它不仅仅出现在 NaCl 晶体中。例如，晶体具有 MX 的化学式，则正离子空位的数量将会等于负离子空位的数量，以保持其组成和电中性。在这样一种晶体中，一个 Schottky 缺陷由一个正离子空位和一个负离子空位共同组成，但晶体中的这些空位并不必设想成是相互靠近的。必须牢记的是，化学式为 MX 的晶体中 Schottky 缺陷的数量等于所有空位总数的一半。Schottky 缺陷常常用图形表示为图 1.15a 的那种图样。在实际晶体中，情况将会更为复杂，因为处于缺陷附近的原子将会由于环境的改变而发生轻微的移动(弛豫或说松弛)。

在化学式更复杂的晶体中，如在二氧化钛 TiO_2 晶体中，一个 Schottky 缺陷将由 2 个负离子空位和 1 个正离子空位组成。这时为了保持组成和电中性，必须缺失 2 个 O^{2-} 离子来抵消晶体中 1 个 Ti^{4+} 离子的损失。在所有化学式为 MX_2 的离

子化合物中，都将保持每个正离子空位伴随2个负离子空位这一比例。而在像Al_2O_3这样的晶体中，必须由3个O^{2-}离子空位来平衡2个Al^{3+}离子空位。所以，在化学式为M_2X_3的晶体中，一个Schottky缺陷将由2个正离子亚晶格中的空位和3个负离子亚晶格中的空位组成。不要将这些空位视为缔合在一起的缺陷簇，而应该看成是在整个晶体结构中呈随机分布，且其相对数量需要保持晶体电中性。

27

关于Schottky缺陷的形成能，将在第2章作进一步的描述。

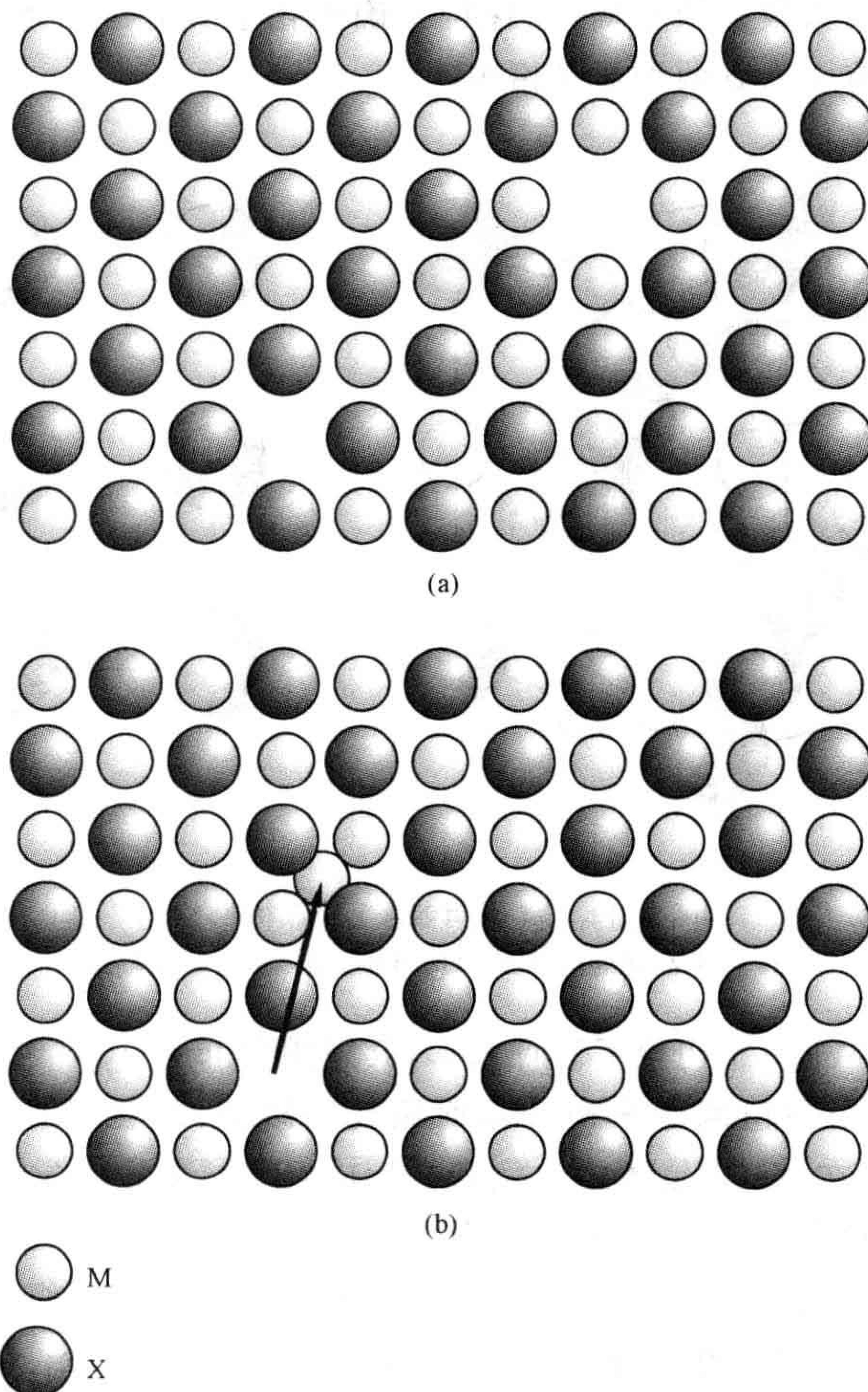


图1.15　在化学式为MX的离子晶体中的点缺陷平衡分布示意图
(a) Schottky缺陷；(b) Frenkel缺陷。

1.9.2　Frenkel缺陷

如前面已经举例说明的那样，也可以构想与间隙位置的离子相关的缺陷，即间

隙原子。这种缺陷首先由 Frenkel 当作一种重要的缺陷提出，并称之为 Frenkel 缺陷。在这种情形中，一个原子或离子从某一亚晶格移动到晶体中正常为空着的位置(间隙位置)上，在其后留下一个空位(图 1.15b)。一个 Frenkel 缺陷只涉及正离子亚晶格或者负离子亚晶格两者中的一个。在任何化学式为 MX 的晶体中，一个 Frenkel 缺陷都由 1 个间隙离子加上 1 个对应亚晶格的空位位置所组成。在该亚晶格的空位位置上，正常情况下是有离子占据的。因为离子在内部运动，所以不会出现电荷平衡的问题。这意味着，形成 Frenkel 缺陷的间隙原子和空位的数量与化合物的化学式无关。例如，假定在 CaF_2 的负离子亚晶格中形成了 Frenkel 缺陷，可以认为仅仅是一个 F^- 离子被移走，而并不一定要移走 2 个 F^- 离子来形成 Frenkel 缺陷。

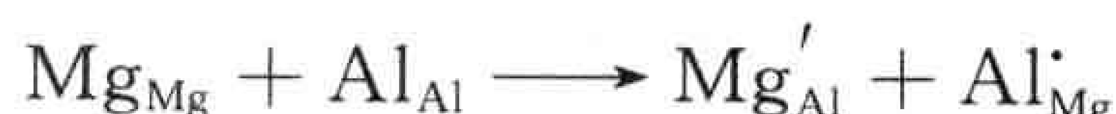
28

后面第 2 章将进一步讨论 Frenkel 缺陷的形成能。

1.10　反占位缺陷(错置缺陷)

反占位缺陷(错置缺陷)是一个原子出现在正常情况下化合物中存在的另一种不同化学原子所占据的位置上。反占位缺陷是许多重要材料的一个特点，特别是对于弱离子键或者共价键晶体。在化学式为 AB 的化合物中，可能出现的反占位缺陷是 A 原子处于正常情况下由 B 原子占据的位置(图 1.16a)，或者是 B 原子处于正常情况下由 A 原子占据的位置(图 1.16b)。

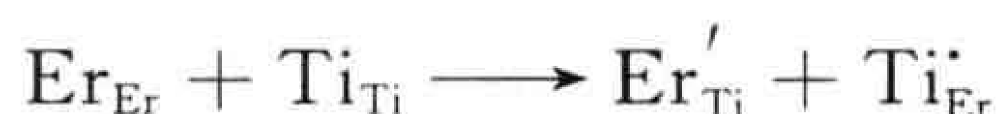
在二元离子化合物中，反占位缺陷并不重要，因为随之导致的静电能增加一般会受到制止。例如，假如在 NaCl 中有一个 Na^+ 离子要去取代 Cl^- 离子(图 1.16c)，那么它就会被一个 Na^+ 离子的八面体所包围，从而引起强烈的静电斥力。类似地，一个处于 Na^+ 离子位置上的 Cl^- 离子也会被一个 Cl^- 离子的八面体所包围(图 1.16d)，同样会引起强烈的静电斥力。当离子化合物中有不同元素的正离子一同存在时，情况就不是这样了，因为这时反占位缺陷可以在没有静电损失的前提下产生。其中氧化物尖晶石 $MgAl_2O_4$ 就是一例。构想结构中所有的 Mg^{2+} 离子都占据四面体配位位置，写作(Mg)，而 Al^{3+} 离子都占据八面体配位位置，写作[Al_2]，所以结构可表示为(Mg)[Al_2]O_4。在绝大多数这种晶体中，都发现有少量 Mg^{2+} 离子与 Al^{3+} 离子交换了位置，从而形成反占位缺陷($Mg_{1-x}Al_x$)[$Al_{2-x}Mg_x$]O_4：



$$Mg_{Mg} + Al_{Al} \longrightarrow Mg'_{Al} + Al^{\cdot}_{Mg}$$

式中有效电荷是假定化合物为离子晶体而导出的。这种在八面体位置和四面体位置之间的正离子交换，一般在正尖晶石结构和反尖晶石结构内得以形成(参见补充材料 S1)。类似地，在具有烧绿石(pyrochlore)结构的 $Er_2Ti_2O_7$ 中，也会在两种金属原子之间出现反占位缺陷。这一结构中，在没有缺陷的情况下，较大的原子 Er

由8个近似于立方排列的氧原子配位，而较小的原子Ti则处于变形的八面体配位结构中。其反占位缺陷的形成可通过如下反应来表达：



$$\mathrm{Er_{Er}} + \mathrm{Ti_{Ti}} \longrightarrow \mathrm{Er'_{Ti}} + \mathrm{Ti^{\bullet}_{Er}}$$

29　式中有效电荷表明采用的是离子模型。这些缺陷中大约有2.9%(原子百分数)是在正常制备的晶体中发现的(参见第4.4节)。

图1.16　在化学式为MX的晶体中的反占位点缺陷示意图

(a) A处于B的位置，A_B；(b) B处于A的位置，B_A；(c) 在氯化钠中Na^+处于Cl^-的位置，$Na^{2\bullet}_{Cl}$；(d) 在氯化钠中Cl^-处于Na^+的位置，$Cl^{2\prime}_{Na}$。

在金属晶体和许多半导体晶体中，整个固体的价电子都是离域的，所以反占位缺陷不会伴随禁带能损失，而且是一种相当普遍的缺陷形式。例如，在具有锌掺杂结构(参见补充材料S1)的半导体材料GaAs中，一个重要的发现就是As原子占

据 Ga 原子的位置而形成的反占位缺陷。

在反占位缺陷得到平衡的情况下，化合物的组成没有改变，如通过 As 原子占据 Ga 原子的位置来平衡 Ga 原子占据 As 原子的位置就是如此。若不是这样，材料的组成就会偏离化学计量式，除非有补偿缺陷存在。例如，FeAl 合金含有的反占位缺陷由 Fe 原子占据 Al 原子的位置而构成，没有 Al 原子占据 Fe 原子的位置来进行平衡。其组成是富 Fe 的，除非也存在数量上足以恢复化学计量的补偿缺陷，如 Al 间隙原子或 Fe 空位等。实验结果表明，Fe 空位（V_{Fe}）是维持组成为 FeAl 的补偿缺陷。 30

反占位缺陷可以在晶体生长过程中产生，这时有原子错置在正在长大的晶体表面。另一种情况是，只要提供足够的能量使原子发生运动，反占位缺陷也可以在晶体形成后通过内在机制而产生。 31

1.11 缺陷形成和反应方程

人们常常是有意地将缺陷引入固体以改善其物理和化学性能。然而，在传统的化学方程表达的反应物平衡中不会出现缺陷，所以在方程表达的化学计算系统中丢失了这些重要的组分。还好的是，我们可以容易地改进传统的化学方程，从而将缺陷的形成包括进去。缺陷并入平常的化学方程使得这些重要的实体可以得到严格的描述，同时也为系统的化学热力学应用带来了便利。从这个意义出发，我们可以建立缺陷化学，其中缺陷起到的作用与化学原子本身相似。只要使用适合于平衡化学方程的通常规则，Kröger-Vink 符号就能够做到这一点。

1.11.1 原子的增加和减少

书写缺陷形成方程时，涉及的做法总是将电中性原子加入到晶体中或从晶体中取出。当遇到离子晶体时，就需要将电子分开考虑。由此，如果将 NiO 视为离子晶体，则一个 V_{Ni} 的形成就意味着一个电中性的 Ni 原子被移走，即同时移走了一个 Ni^{2+} 离子和 2 个电子。类似地，V_O 的形成就意味着移走了一个电中性的 O 原子，即移走一个 O^{2-} 离子，并将 2 个电子加入到晶体中。换一种方式表述这一过程，即可以说，移走一个 O^{2-} 离子，同时移走 2 个空穴 $h^{\cdot}$。类似地，只有电中性的原子加入到间隙位置。如果认为存在离子，那么就必须再增加或减少必要数量的电子。所以，一个间隙 Zn^{2+} 离子缺陷的形成，就包括增加一个电中性的 Zn 原子以及移走 2 个电子。

1.11.2 方程形式

缺陷的形成可视为名义上的完整理想晶体与掺杂剂的反应。书写缺陷形成方程的规则与基本化学方程相似，但由于基体是晶体结构，因此必须指明晶体学的位置数而不是分子数或摩尔数。

1. 晶体中金属原子的位置数与非金属原子的位置数需总保持一个正确的比例。这在本质上是晶体结构的制约。在晶体结构中，存在一定数量的原子是在固体空间群内占据指定的位置。假如晶体结构是确定的(甚至只是不严格的确定)，那么原子位置数就必须保持固定。所以，在化学式为 MX 而具有氯化钠型结构的 CaS 中，必须在方程中总保持等量的金属和非金属原子的位置数。对于像金红石 TiO_2 这样的氧化物，负离子的位置数必须为正离子位置数的 2 倍。或一般而言，对于化合物 M_aX_b，每 a 个金属原子的位置数就需有 b 个非金属原子的位置数与之对应。只要保持这一比值，总的位置数是可以改变的，因为这仅仅是对应着或多或少的物质存在。如果晶体包含有空位，则这些空位需要计入位置总数的一部分，因为每个空位都可以视为占据了一个位置，这与一个原子占据一个位置同样符合法则。间隙原子不占据正常位置，因此应用这一规则时无需计入。

2. 方程一边的原子总数需与另一边的原子总数相平衡。这一规则只不过是对一个众所周知的化学事实的表述，即在化学反应过程中原子既不会产生也不会消失。记住下角标和上角标是分别用来标记位置和电荷的，在评测原子平衡时无需考虑它们。

3. 晶体需总保持电中性。这意味着不仅方程一边的总电荷必须等于另一边的总电荷，而且方程两边的电荷总数必须等于 0。在这个评测中，如果有效电荷和真实电荷两者都存在，则这两者都必须计入。

考虑到上述反应中只涉及电中性的原子的情况。如果认为这样表现了晶体中的真实情况，那么要保持电中性，反应进行后呈电中性的原子就可分离成荷电物种。

包括缺陷产生和消除的缺陷反应可能显得有些难以理解。此时，将反应分解成可以由分步方程表示的若干假定步骤是有帮助的，有点像化学上用来简化氧化还原反应的半反应。将分步方程加在一起即得到完全的缺陷形成方程。这些分步方程可以不完全遵守上面描述的规则，但最后总的方程则必须严格地遵守这些规则。最后需要提及的是，缺陷形成方程常常只是根据结构缺陷(即离子缺陷)如间隙原子和空位来书写，或者仅仅按照电子缺陷如电子和空穴来书写。优先选择这些形式中的哪一种，要由固体的物理性质来决定。绝缘体如 MgO 倾向于用结构缺陷来补偿发生的变化，而具有若干常见价态的半导体过渡金属氧化物则更可能采

取电子补偿的形式。

下面将举例说明这些规则是如何发挥作用的。首先介绍的是反占位缺陷的形成,这是一个不涉及原子数量改变或缺陷电荷的简单例子。其次是用氧化物的两个反应来演示根据电子补偿去处理固-气相互反应的方法,以氧化镍和氧化镉为例,两者都是非化学计量的。再次,通过氧化钙稳定的氧化锆 $ZrO_2 \cdot xCaO$ 的形成来概述两种固体之间利用结构补偿进行反应的方式,其中 x 的大小为 10%~15%(摩尔比)。最后,扼要介绍包含两种正离子的更复杂氧化物中的缺陷形成。这些反应都无法采用常规的化学方程来表示。

33

1.11.3 反占位缺陷的形成

由 A 原子处于 B 原子位置 A_B 和 B 原子处于 A 原子位置 B_A 两者所组成的一对互补反占位缺陷,其生成可由化学方程写作:



$$A_A + B_B \longrightarrow A_B + B_A$$

反占位缺陷可通过中间形成 Frenkel 缺陷而产生,其过程遵循如下规则:

1. 在 A 的亚晶格上形成 Frenkel 缺陷:



$$A_A \longrightarrow A_i + V_A$$

2. 间隙原子 A_i 与处于正确位置的 B 原子交换:



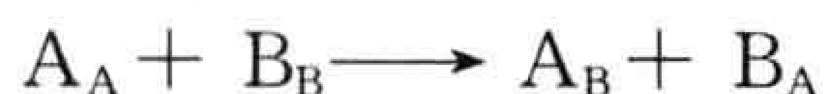
$$A_i + B_B \longrightarrow A_B + B_i$$

3. 间隙原子 B_i 可以消除空位而形成 B 原子反占位缺陷:



$$B_i + V_A \longrightarrow B_A$$

4. 将上述 3 个方程相加,得出的结果是



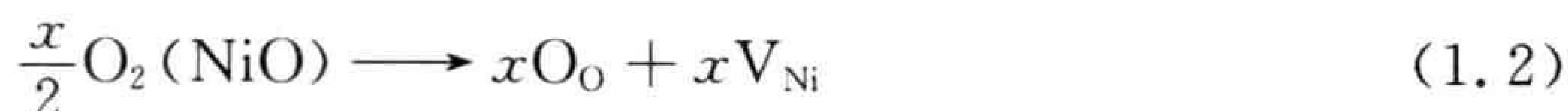
$$A_A + B_B \longrightarrow A_B + B_A$$

根据间隙 B 原子的形成以及间隙原子 B_i 与 A_A 原子的交换等方式,也可以写出同样的方程。

1.11.4 氧化镍

氧化镍 NiO 属于氯化钠型结构(参见图 1.14),略微富 O 更易于制备。由于该固体中含有的 O 多于 Ni,因此其晶体中也必定含有点缺陷分布。这种情况在形式上可以视为氧气 O_2 与化学计量的 NiO 之间的反应,最简单的设想是假定过量的 O 通过增加额外的 O 位置而使晶体向外延伸。原子是作为电中性的原子而增加的,起初假设 NiO 由电中性的原子构成是合理的。因为由上面的规则 1,每个增加的 O 都必须由产生对应的 Ni 位置来进行平衡,所以反应方程为

34



$$\frac{x}{2}O_2(\text{NiO}) \longrightarrow xO_O + xV_{Ni} \tag{1.2}$$

式中反应物氧气 O_2 写成常规方程中的形式。严格说来,用圆括号指明基质晶体的

物质(NiO)显得有点多余,但括号中的内容避免了混淆(参见后面的例子)。将基质晶体写于圆括号内,以强调其不是方程中的实际部分①。如果假定 NiO 是含有 Ni^{2+} 和 O^{2-} 离子的离子晶体,这可认为是更现实可行的。在该离子晶体中,由于正常的 Ni^{2+} 离子被移走,因此每个 Ni 空位需带 2 个有效负电荷,写成 $V_{Ni}^{2\prime}$。与 O^{2-} 离子对照,引入氧离子位置的电中性氧原子会失去 2 个电子,因而其带有 2 个有效正电荷,写成 $O_O^{2\cdot}$。这一转变可通过式(1.2)的延伸而以如下的方式表示:



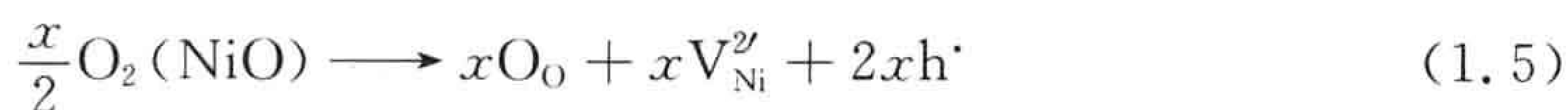
$$xO_O + xV_{Ni} \longrightarrow xO_O^{2\cdot} + xV_{Ni}^{2\prime} \qquad (1.3)$$

按照上面的规则 3,电荷实现了平衡。最后,假定增加的 O 最终成为 O^{2-},这一点可以认为是合理的。在该情况中,每个增加的氧原子都需得到 2 个电子。这些电子将从晶体中的另一来源获取,因而产生 2 个正的空穴 $h^{\cdot}$:



$$xO_O^{2\cdot} \longrightarrow xO_O + 2xh^{\cdot} \qquad (1.4)$$

将式(1.2)、式(1.3)和式(1.4)加在一起,即得出完整的方程:



$$\frac{x}{2}O_2(NiO) \longrightarrow xO_O + xV_{Ni}^{2\prime} + 2xh^{\cdot} \qquad (1.5)$$

每一空位的产生都伴随一个空穴的出现。如果离子假设是对的,则可预计固体将因而表现为 p 型半导体。对于 NiO,事实上就是如此。但是,对于一些相似的情况若还没有通过实验来证实,那么方程就是无效的。

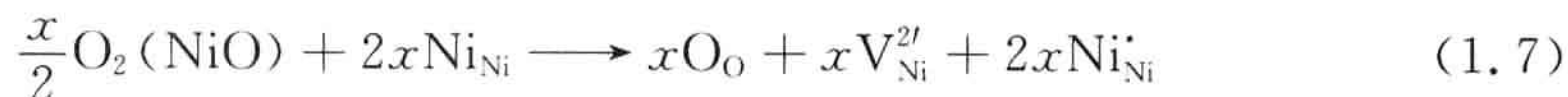
在化学上,指出 NiO 中形成 O^{2-} 离子的电子的确切来源可能更好。固体的物理性质表明,实际上 2 个电子来源于 2 个单独的 Ni^{2+} 离子,它们各自转变成 Ni^{3+} 离子。与 Ni^{2+} 离子对照,这一缺陷具有一个单元的有效正电荷,因而将其写成 $Ni_{Ni}^{\cdot}$。考虑到这一点,则需将反应方程(1.4)写成

35



$$xO_O^{2\cdot} + 2xNi_{Ni} \longrightarrow xO_O + 2xNi_{Ni}^{\cdot} \qquad (1.6)$$

将式(1.2)、式(1.3)和式(1.6)相加,可得



$$\frac{x}{2}O_2(NiO) + 2xNi_{Ni} \longrightarrow xO_O + xV_{Ni}^{2\prime} + 2xNi_{Ni}^{\cdot} \qquad (1.7)$$

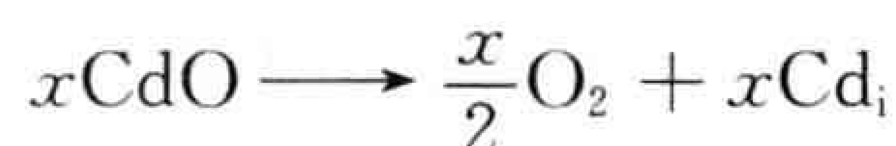
这揭示了可以构想出可供取舍的 2 种缺陷结构,一是自由空穴,一是 Ni^{3+} 缺陷离子。更大的可能性是,空穴可以轻微地束缚在 Ni^{2+} 离子上,形成缺陷缔结体,写作($Ni_{Ni}+h^{\cdot}$)。所有这些描述都是符合逻辑的。采用的描述形式应该是与测得的固体性质最为一致的那一种。

1.11.5 氧化镉

如同氧化镍,氧化镉 CdO 也采取氯化钠型结构(参见图 1.14)。然而,与氧化

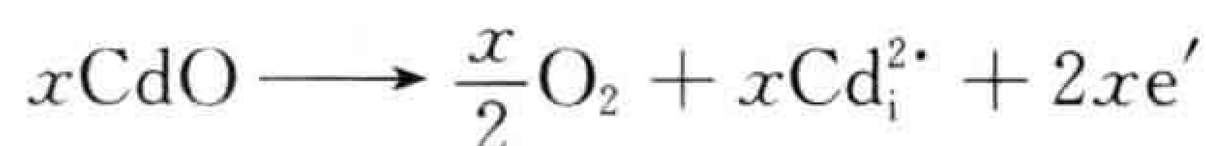
① 在缺陷形成方程中,基质晶体经常写在反应箭头之上,本书则是通篇都将其放在方程左边的圆括号内。

镍不一样的是，制得的化合物 CdO 含有的金属要多于氧。导致这种金属过量的缺陷通常认为是间隙 Cd 原子或离子。在这一情况下，固体在反应形式上是失去氧。鉴于缺陷形成方程的书写规则，这一过程必须移走电中性的氧原子。每个失去的氧原子都会造成一个非金属位置的损失。为了保持正确的位置比例，也必须失去一个金属位置，迫使金属进入间隙位置：



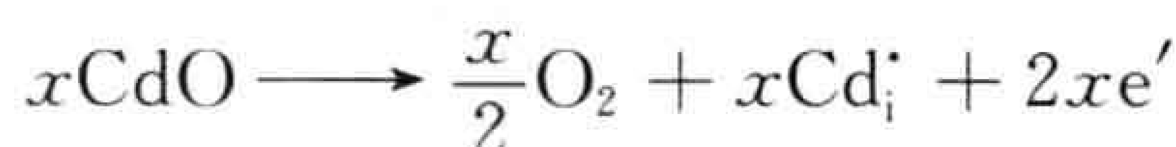
$$x\mathrm{CdO} \longrightarrow \frac{x}{2}\mathrm{O_2} + x\mathrm{Cd_i}$$

如果将 CdO 视为离子晶体，由 Cd^{2+} 离子和 O^{2-} 离子构成，那么间隙 Cd 就会表现出 2 个有效正电荷，写作 $Cd_i^{2\cdot}$ 。同时，移走一个氧原子即要求 O^{2-} 离子上的 2 个电子释放到晶体中：



$$x\mathrm{CdO} \longrightarrow \frac{x}{2}\mathrm{O_2} + x\mathrm{Cd_i^{2\cdot}} + 2x\mathrm{e}'$$

自由电子的存在意味着富金属的 CdO 将会是一种 n 型半导体。能够想象，二价镉间隙可接受一个电子而形成单价间隙：



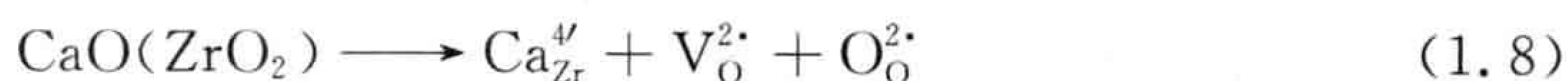
$$x\mathrm{CdO} \longrightarrow \frac{x}{2}\mathrm{O_2} + x\mathrm{Cd_i^{\cdot}} + 2x\mathrm{e}'$$

如同在氧化镍中的情况那样，最好地体现实际状态的方程只能通过实验来确定。在这种情况下，一个可能的办法就是检测其电子电导率随环境氧分压而变化的方式(参见第 7 章)。 **36**

1.11.6 氧化钙稳定的氧化锆

当两种固体发生反应时，适用同样的规则。这可通过氧化锆 ZrO_2 晶体与少量氧化钙 CaO 反应生成氧化钙稳定的氧化锆晶体作为例子进行说明。可以构想该反应的发生存在两种主要的方式：Ca 原子占据 Zr 的位置，或者是占据间隙位置。

假设反应时 Ca 原子处于 ZrO_2 中正常的金属位置。为遵从第 1.11.2 节的规则 1，每个引入的 Ca 原子都需产生 2 个负离子位置。这些位置开始是空着的。但由于晶体中也必须容纳 CaO 中的氧原子，将其放在这些位置中的某一个位置是合理的。另外一个位置仍保持是空着的。如果将 ZrO_2 视为由 Zr^{4+} 离子和 O^{2-} 离子组成的离子晶体，那么加入的(电中性的)原子就会获得有效电荷。相对于存在正常 Zr^{4+} 离子所负载的电荷，处于 Zr^{4+} 离子位置的电中性 Ca 原子显示出 4 个有效负电荷，因此将其写成 $Ca_{Zr}^{4\prime}$。类似地，对于离子晶体($Zr^{4+}O_2^{2-}$)来说，一个处于氧占据位置的电中性氧原子具有 2 个有效正电荷，因此写成 $O_O^{2\cdot}$ 。氧空位的情况同样如此。比较 O^{2-} 离子占据的位置，该位置具有 2 个有效正电荷，因此将该空位写成 $V_O^{2\cdot}$ 。所以，对应反应在形式上可以写成



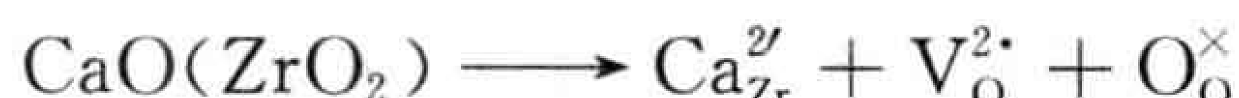
$$\mathrm{CaO(ZrO_2)} \longrightarrow \mathrm{Ca_{Zr}^{4\prime}} + \mathrm{V_O^{2\cdot}} + \mathrm{O_O^{2\cdot}} \qquad (1.8)$$

基质晶体 ZrO_2 写在圆括号内。注意到方程按照第 1.11.2 节所述的规则，保持了质量平衡、电荷平衡以及位置数平衡。现在通常认为 CaO 就是一种离子化合物，如前面提到的电荷分配所指出的，因此占据位置的是离子，而不是电中性的原子。要做到这一点，就得有 2 个电子从电中性的 Ca 原子发生转移而产生一个 Ca^{2+} 离子，这 2 个电子附着到电中性的 O 原子上而形成 O^{2-} 离子。钙离子上的有效电荷将仅为负 2 个单位，而不是负 4 个单位，并且在氧离子上不存在有效电荷，因为所有正常的氧位置上都是 O^{2-} 离子。为了强调这种电中性，给出其符号为 $O_O^{\times}$。此外，氧空位上是没有电荷的。该过程可概述为



$$Ca_{Zr}^{4\prime} + V_O^{2\cdot} + O_O^{2\cdot} \longrightarrow Ca_{Zr}^{2\prime} + V_O^{2\cdot} + O_O^{\times} \qquad (1.9)$$

将式(1.8)和式(1.9)相加，得到两种离子晶体之间发生反应的最后结果为



$$CaO(ZrO_2) \longrightarrow Ca_{Zr}^{2\prime} + V_O^{2\cdot} + O_O^{\times}$$

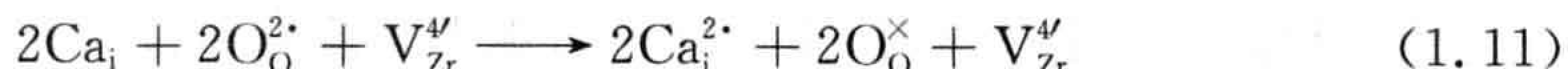
37

出于化学上的思考，也许可以认为，Ca^{2+} 离子不占用 Zr^{4+} 离子的位置而更易进入间隙位置，氧原子则占据新形成的位置。Ca 间隙原子不会影响位置数，但氧原子必须维持 ZrO_2 基质的位置比例，所以每增加一对氧原子就必须产生一个 Zr 空位。由于增加了电中性的原子，空位和氧原子将如上所述那样带有有效电荷。其反应为



$$2CaO(ZrO_2) \longrightarrow 2Ca_i + 2O_O^{2\cdot} + V_{Zr}^{4\prime} \qquad (1.10)$$

如果增加的物种为离子（Ca^{2+} 和 O^{2-}），则 Ca^{2+} 离子将负载 2 个有效电荷，写作 $Ca_i^{2\cdot}$。比较于正常的氧负离子，每个氧离子都不会出现有效电荷，可将其写作 $O_O^{\times}$。就所考虑的 Zr 空位而言，则不存在什么变化。该转变在形式上可以表达为



$$2Ca_i + 2O_O^{2\cdot} + V_{Zr}^{4\prime} \longrightarrow 2Ca_i^{2\cdot} + 2O_O^{\times} + V_{Zr}^{4\prime} \qquad (1.11)$$

通过将式(1.10)与式(1.11)相加，可得出 CaO 与 ZrO_2 这两种离子晶体的反应为



$$2CaO(ZrO_2) \longrightarrow 2Ca_i^{2\cdot} + 2O_O^{\times} + V_{Zr}^{4\prime}$$

确定究竟是这些形式方程中的哪一个（如果真有的话）表征了材料中的真实情况，则需要实验证据（参见第 4.4.5 节）。

1.11.7　三元氧化物

上述原理同样可很好地适用于具有更复杂化学式的氧化物。但在这些物质中，大多都有许多不同的正离子或负离子存在。一般来说，其中只有一种离子会受到缺陷形成反应的影响，而（理想情况是）其他的离子则仍然没有变化。另一方面，反应物可以引入到任何一个适当的离子位置上。这在书写适用的缺陷方程方面带来了一定程度的复杂性。避开这种困难的最简单方式就是将复杂的氧化物（复合氧化物）“分解”成其主要的成分，并将这些主要成分进行分别处理。可用钙钛矿型结构的两个例子来对其进行说明。

许多固体都是钙钛矿型结构，其化学式为 ABO_3（其中 A 代表大的正离子，B 代表中等尺度的正离子），它们之间的固溶体是易于制备的。将具有钙钛矿型结构的含空位系统用作固体蓄电池和燃料电池的电解质，是令人感兴趣的。通过在 A 的位置上引入较高价态的正离子，或者在 B 的位置上引入较低价态的正离子，可获得这类材料的典型性代表物质。

第一个例子是用 La^{3+} 置换 $CaTiO_3$ 中的碱土金属 Ca^{2+} 离子。在这一反应中，Ti 位置不会受到影响，可根据掺杂物 La_2O_3 与基体 CaO 之间的反应来简单地对其进行书写。位置维持规则意味着增加的 3 个氧离子（源于 La_2O_3）需要新生 3 个正离子位置来加以平衡。假定离子晶体物质：

38



$$La_2O_3(CaO) \longrightarrow 2La_{Ca}^{\cdot} + V_{Ca}^{2\prime} + 3O_O$$

每 2 个 La^{3+} 的置换就产生 1 个空位。其中 TiO_2 是一种"隐式参与物种（sleeping partner）"，如果希望方程将其包括，则只需保持正确的化学计量即可。产生 3 个新的 A 正离子位置（$2La_{Ca}^{\cdot} + V_{Ca}^{2\prime}$），需要包含 3 个 Ti 的位置和对应数量的负离子位置：



$$La_2O_3(CaTiO_3) \longrightarrow 2La_{Ca}^{\cdot} + V_{Ca}^{2\prime} + 3Ti_{Ti} + 9O_O$$

同样的方法可以很好地用于 B 位置的置换，这为我们提供了第二个例子。假定为离子化合物，考虑 Cr^{3+} 对 $CaTiO_3$ 中 Ti^{4+} 的置换。这时 CaO 组分属于隐式参与物种，可以将其忽略而认为是 Cr_2O_3 掺杂物与基体 TiO_2 之间的反应。位置维持规则要求，2 个 Cr^{3+} 离子处于 Ti^{4+} 的位置上，应该产生 3 个 O^{2-} 的位置：



$$Cr_2O_3(TiO_2) \longrightarrow 2Cr_{Ti}' + 3O_O + V_O^{2\cdot}$$

每 2 个 Cr^{3+} 的置换就要生成一个负离子空位。如前所述，如果在方程中将 CaO 包括进去有帮助的话，那也只不过是保持化学计量平衡。形成 2 个新的 B 正离子位置（$2Cr_{Ti}'$）需要 2 个 Ca 的位置以及 2 个负离子的位置：

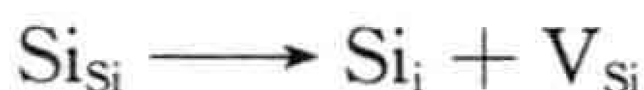


$$Cr_2O_3(CaTiO_3) \longrightarrow 2Ca_{Ca} + 2Cr_{Ti}' + 5O_O + V_O^{2\cdot}$$

1.12 纯物质中点缺陷的结合

晶体中为何只出现一种缺陷类型，这并没有什么显而易见的理由，可以预计会存在若干不同的缺陷种类。然而，各种缺陷的形成能是不同的，假定只有一种或少数几种缺陷会控制固体的物理和化学性质，这常常是合理的近似。

例如，一个本征间隙缺陷要求同时产生一个空位。在晶体中的这些缺陷不能保持紧靠在一起，认为两种缺陷出现的数量相等是合理的。所以，在硅晶体中可将硅的自间隙原子 Si_i 形成方程写成



$$Si_{Si} \longrightarrow Si_i + V_{Si}$$

式中 Si_{Si}表示缺陷形成前的完整晶体，Si_i表示自间隙原子，V_{Si}表示在正常占据硅位置上的空位。类似地，在 Fe-Al 合金中，反占位缺陷是由 Fe 原子处于 Al 原子的位置(Fe_{Al})构成的，其与 Fe 原子位置上的空位(V_{Fe})共同存在(参见第 1.10 节)。因此，铁的位置包含 2 种缺陷的分布，即空位和铝原子。

39

计算出缺陷形成能(参见第 2.10 节)，即可利用如下形式的公式来估计各种缺陷存在的数量：

$$n_d \propto \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$

式中 n_d是缺陷存在的数量，E_d是缺陷的摩尔形成能，R 是摩尔气体常数，T 是热力学温度(K)。

1.13 点缺陷分布的结构状况

图 1.17 总结了纯化学计量固体或近纯化学计量固体中出现的各种点缺陷类型。虽然不易通过二维简图构想出三维状况，但记住，围绕缺陷的晶体真实结构可能发挥出重大的作用，这一点十分重要。如果这从根本上就是可能的，那我们就可尝试去建构晶体模型了。这将揭示出在某些原子位置产生空位比在其他位置更容易，以及更易于在结构的较空旷部分引入间隙原子。

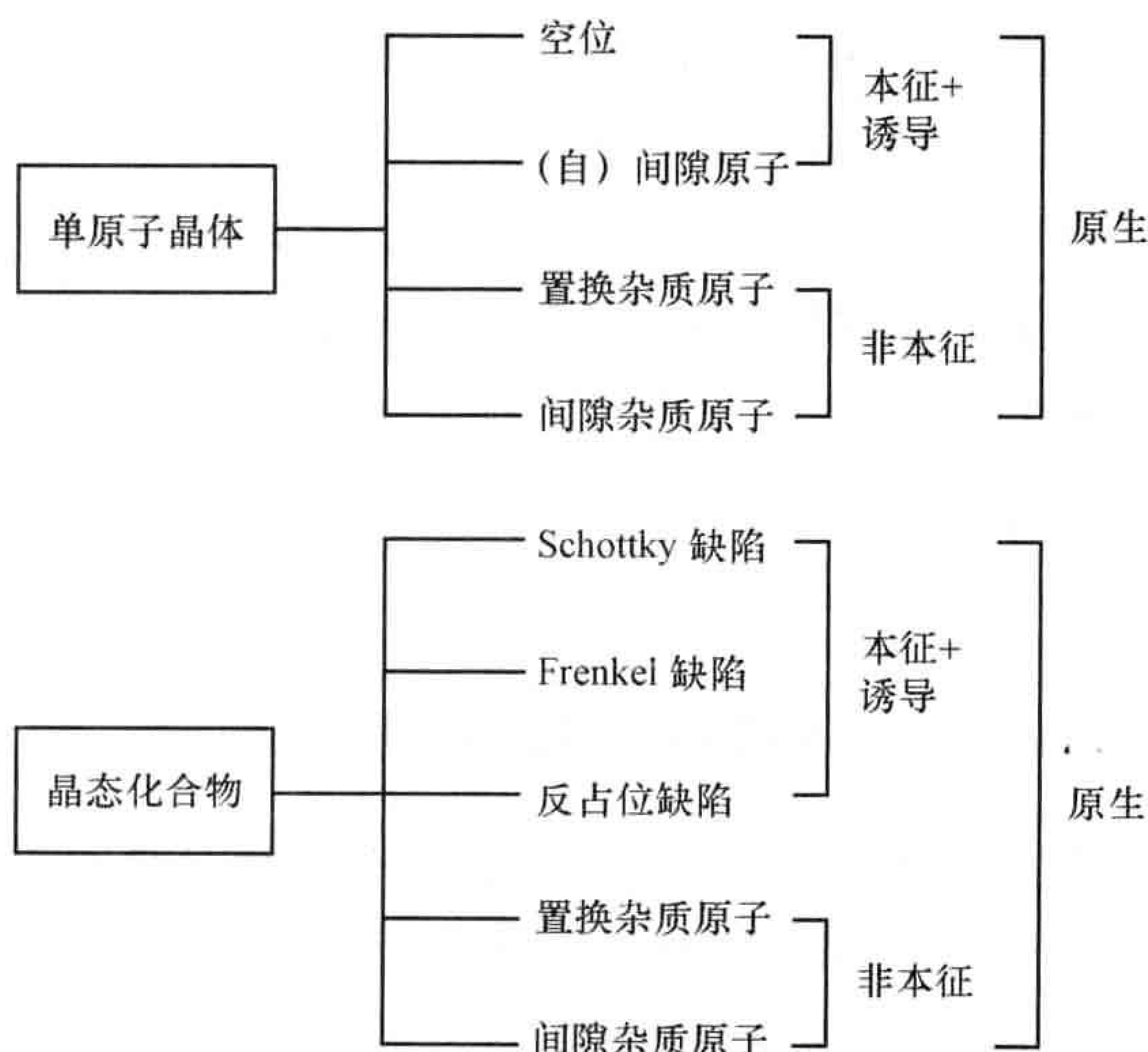


图 1.17 近纯化学计量晶体中的点缺陷

此外，点缺陷无疑会引起其作用区域出现明显的晶体学畸变，这对于点缺陷所指而言赋予了缺陷更大的空间延伸。由此产生的应变场在点缺陷缔合成缺陷簇和其他扩展缺陷方面起着重要的作用。发生缔合的点缺陷分数取决于形成缺陷簇的

40

相对能量增量，以及缺陷在晶体中的迁移率。缺陷之间的电相互作用和其他相互作用，都可运用类似于适应电解质的 Debye-Hückel 处理方式或者绝缘体的 Lorentz（洛伦兹）极化理论等途径来进行计算。事实上，模拟和量子力学计算（参见第 2 章）都表明，缺陷结合是一种规则，而不是一种例外。

1.14 引言问题的解答

✦什么是点缺陷？

点缺陷是固体中由处于单一原子位置的错排所构成的局域缺陷。可在纯晶体中出现的最简单的点缺陷即是失去原子，称为空位；或者晶体中的原子从正确的位置移到正常情况下不被占据的位置，称为自间隙原子。此外，杂质原子也可能占据正常的原子位置而形成置换缺陷，或者占据晶体结构中正常情况下空着的位置而形成间隙原子。在包含多于一种原子的纯化合物中可以出现其他特性的点缺陷。这些缺陷中最为熟知的乃是 Schottky 缺陷、Frenkel 缺陷和反占位缺陷。

✦什么是缺陷的有效电荷？

缺陷的有效电荷是相对于完整晶体中在同一位置上正常出现的电荷而言的电荷。间隙位置在正常情况下是不被占据的，因此处于间隙位置的原子或离子将具有等于其真实电荷的有效电荷。例如，间隙 Ti^{4+} 离子的有效电荷即为 4。任何处于间隙位置的电中性原子都没有有效电荷，比如间隙 Zn 原子。如果杂质原子或杂质离子占用了正常情况下包含有离子的位置，则有效电荷就是杂质原子或离子的真实电荷与正常离子的真实电荷之间的差值。所以，晶体中处于 Na^{+} 位置的 Ca^{2+} 离子会负载的有效电荷即为 2－1＝1，也就是说，可将其写作 $Ca_{Na}^{\cdot}$ 。类似地，处于同样位置的电中性原子，如 Li，其有效电荷则为 0－1＝－1，即可将其写作 $Li_{Na}^{\prime}$。

✦什么是反占位缺陷？

反占位缺陷是晶体中处于不恰当位置上的原子，即该位置在正常情况下是由不同的化学物种所占据的。在化学式为 AB 的化合物中，可能出现的反占位缺陷是 A 原子处在正常情况下由 B 原子占据的位置，或者 B 原子处在正常情况下由 A 原子占据的位置。反占位缺陷在二元离子化合物中并不十分重要，因为此时离子错置所需能耗大，所以是不利发生的。但在三元离子化合物中，比如在尖晶石类 AB_2O_4 中，A 原子转移到 B 的位置以及 B 原子转移到 A 的位置都不需要太多的能量消耗，从而能够发生。在金属晶体和许多半导体晶体中，价电子是离域地处于整个固体中的，因此在这些情况下反占位缺陷的形成也无需伴随克服禁带能的消耗。例如，半导体材料 GaAs 中最重要的缺陷就是由 As 原子占据 Ga 位置而形成的反占位缺陷。

41

问题和练习

快速测验

1. 暴露于辐射条件下的晶体中所形成的点缺陷叫作：

(a) 本征缺陷；

(b) 诱导缺陷；

(c) 原生缺陷。

2. 晶体中的本征缺陷：

(a) 总是存在的；

(b) 仅当存在两种或更多种原子时形成；

(c) 仅当存在杂质时形成。

3. 杂质原子是：

(a) 本征缺陷；

(b) 非本征缺陷；

(c) 原生缺陷。

4. 硅晶体中处于 Si 位置上的掺杂 P 原子是：

(a) 间隙缺陷；

(b) 反占位缺陷；

(c) 置换缺陷。

5. 在化学式为 MX 的晶体中，Schottky 缺陷的数量等于：

(a) 存在空位总数的一半；

(b) 存在的空位总数；

(c) 存在空位总数的两倍。

6. 在化学式为 MX_2 的离子晶体中，单一的负离子 Frenkel 缺陷的平衡需要：

(a) 一个正离子 Frenkel 缺陷；

(b) 两个正离子 Frenkel 缺陷；

(c) 没有要求。

7. 在化学式为 MX 的晶体中，处于 M 位置的金属原子 N 可写成：

(a) N_M；

(b) M_N；

(c) N_{MX}。

42

8. 离子氧化物中负离子空位的符号为：

(a) $V_O^{\times}$；

(b) $V_O^{2'}$；

(c) $V_O^{2\cdot}$。

9. 晶体中处于 Na^+ 离子位置的 Ca^{2+} 离子写成：

(a) $Ca_{Ca}^{\times}$；

(b) $Ca_{Na}^{\cdot}$；

(c) $Ca_{Na}^{'}$。

10. 将 La_2O_3 掺杂到 CaO 中去的方程表示为：

(a) La_2O_3 (CaO) $\longrightarrow 2La_{Ca}^{\cdot} + V_{Ca}^{2'} + 3O_O$；

(b) La_2O_3 (CaO) $\longrightarrow 2La_{Ca}^{3\cdot} + V_{Ca}^{2'} + 3O_O$；

(c) La_2O_3 (CaO) $\longrightarrow 2La_{Ca}^{3'} + V_{Ca}^{2'} + 3O_O$。

计算和问题

1. (a) 红宝石晶体的组成为$(Al_{0.99}Cr_{0.01})_2O_3$，问在体积为 1 cm^3 的红宝石内有多少个 Cr^{3+} 离子？(已知晶胞参数为 $a=0.4763$ nm，$c=1.3009$ nm；晶胞内含“分子”数 $Z=6Al_2O_3$；晶胞体积取为 $0.966a^2c$。)

(b) 介于尖晶石结构相 $MgGa_2O_4$ ($a=0.82780$ nm) 和 $MgGaMnO_4$ ($a=0.83645$ nm)之间的固溶体遵从 Vegard 定律，问晶格参数为 0.83000 nm 的相组成是什么？

2. (a) 硫化锆 ZrS 的晶胞属于氯化钠型结构，其中 $a=0.514$ nm。测得其密度为 4800 $kg \cdot m^{-3}$。请给出该固体中可能的缺陷结构及缺陷表达式。已知每个晶胞中有 4 个 ZrS 单元，Zr 和 S 的摩尔质量分别为 91.22 $g \cdot mol^{-1}$ 和 32.07 $g \cdot mol^{-1}$。

(b) 立方结构的氧化钙稳定氧化锆试样密度为 5720 $kg \cdot m^{-3}$，晶胞参数为 0.5130 nm。假定 $V_O^{2\cdot}$ 为占优的点缺陷，请给出该固体的组成。已知晶胞中有 4 个 MgO_2 单元，Zr、Ca、O 的摩尔质量分别为 91.22 $g \cdot mol^{-1}$、40.08 $g \cdot mol^{-1}$ 和 16.00 $g \cdot mol^{-1}$。

3. 纯 $LaCoO_3$ 的 Seebeck 系数是 $+600\ \mu V \cdot K^{-1}$。(a) 快迁移载流子是什么？(b) 假定 Seebeck 效应是由于晶体中含有痕量的杂质 Co^{4+} 所引起的，请计算缺陷浓度和材料的化学式(数据取自 Robert *et al.*, 2006)。

4. 估计被还原的氧化物 $TiO_{1.94}$ 的 Seebeck 系数。假定缺陷是 Ti^{3+} 离子，母相是 TiO_2。

5. 画出 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$(其中 $x=0\sim0.2$)预期的 Seebeck 系数曲线。

6. 由于 Co^{3+} 和 Co^{4+} 的同时存在，含有 Hg-Sr-Ca-Co 的复合氧化物具有的 Seebeck 系数为 $115\ \mu V \cdot K^{-1}$。如果缺陷为 Co^{4+} 离子，请问钴离子的平均价态是多少(数据取自 Pelloquin *et al.*, 2003)？

43

7. 写出下列反应的缺陷形成方程：

(a) 用 Li_2O 掺杂 MgO；

(b) 轻微还原 PrO_2；

(c) 用 Ga_2O_3 掺杂 TiO_2；

(d) 用 CaO 掺杂 $LaCoO_3$；

(e) 用 V_2O_3 掺杂 $MgAl_2O_4$ 形成 $Mg(Al_{2-x}V_x)_2O_4$。

8. 用氧化锂 Li_2O 掺杂氧化镍 NiO 形成具有氯化钠型结构的 $Li_xNi_{1-x}O$。(a) 导出 Seebeck 系数 α 随掺杂度 x 而变化的 Heikes 方程形式。下表给出了该材料对 $\lg[(1-x)/x]$ 的 α 值。(b) 载流子是空穴还是电子？(c) 估算出常数项 k/e 的值。

$\alpha/(mV \cdot K^{-1})$	$\lg[(1-x)/x]$
0.12	0.2
0.18	0.5
0.28	1.2
0.39	1.5
0.48	2.0
0.59	2.5
0.69	3.0

数据取自 E. Antolini, *Mater. Chem. Phys.*, **82**, 937—948 (2003)。

9. 将化学通式为 A_2O、AO、A_2O_3、AO_2 的氧化物掺杂到 MgO 中，正离子置换其中的 Mg。假定发生的是正离子空位补偿而非电子补偿，写出反应的总缺陷形成方程。

10. Al_2O_3 的晶胞参数为 $a=0.47628$ nm，$c=13.0032$ nm；而 V_2O_3 的晶胞参数为 $a=0.4955$ nm，$c=14.003$ nm。这两种氧化物都是刚玉型结构，其六方晶胞的体积可取为 $0.966a^2c$，晶胞内含有 $Z=6$ 个化学式单元。(a) 计算 Al_2O_3 的密度；(b) 计算 V_2O_3 的密度；(c) 若服从 Vegard 定律，请估计 $V_{0.6}Al_{1.4}O_3$ 的密度；(d) 测得 $V_{0.6}Al_{1.4}O_3$ 的密度为 3620 $kg \cdot m^{-3}$，请问这说明是关于 Vegard 定律的何种相依性(即对 Vegard 定律是呈正偏差还是负偏差——译者注)？

44

参考文献

D. Pelloguin, A. Maignan, S. Hébert, C. Michel, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **170**, 374—381 (2003).

R. Robert, L. Becker, M. Trottman, A. Reller, and A. Weidenkraft, *J. Solid*

State Chem., **179**, 3893—3899 (2006).

扩展阅读

本章呈现的许多素材都是引导性的,固体方面的背景资料见:

R. J. D. Tilley, *Understanding Solids*, Wiley, Chichester, 2004.

R. J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, Wiley, Chichester, 2006.

A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1984.

A. R. West, *Solid State Chemistry*, Wiley, Chichester, 1984.

关于缺陷以及缺陷化学和缺陷物理的扩展及进一步的诠释见:

F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow, and P. D. Townsend *Point Defects in Materials*, Academic, New York, 1988.

D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2000.

A. M. Stoneham, *The Theory of Defects in Solids*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1985.

Various authors *Mat. Res. Soc. Bull.*, XVI, November (1991) and December (1991).

从发展历史和材料前景出发的固体缺陷多方面研究及重要性可从下列参考文献中找到:

R. W. Cahn, *The Coming of Materials Science*, Pergamon/Elsevier, Oxford, United Kingdom, 2001.

关于 Heikes 公式的详细讨论见:

R. R. Heikes and R. W. Ure, Jr., *Thermoelectricity; Science and Engineering*, Wiley/Interscience, New York, 1961, p. 40.

第2章　化学计量化合物中的本征点缺陷

45

✦什么是本征缺陷？

✦碘化锂 LiI 起搏器电池工作过程中必需的点缺陷是哪一种？

✦点缺陷形成能的“原子模拟”计算法是以什么为基础的？

晶体中总是存在着本征点缺陷，这是固体内部不可避免的现象。所以，本征缺陷从热力学的观点来看必然是稳定的。本章将更详细地讨论该热力学方面的结果。

2.1　单原子晶体中的空位平衡

为了估计晶体中存在空位的可能性，需要确定完整晶体中形成缺陷所需的能量。可以给出平衡系统有关信息的热力学能够为这一问题提供指导。热力学第一定律从一般意义上表明了引入缺陷将会出现能量损失，其可通过缺陷周围的化学键变化来进行近似的换算。热力学第二定律则指出，该能量损失可由晶体中引入的无序来补偿。考虑晶体的 Gibbs(吉布斯)能 G，可为这些不精确的概念进行定量：

$$G = H - TS$$

式中 H 是晶体的焓，S 是晶体的熵，T 是晶体的热力学温度(K)。

如果空位存在于平衡状态下的晶体中，则其 Gibbs 能需小于完整晶体中的值。然而，若是引入越来越多的缺陷造成了 Gibbs 能的持续降低，那么最终将不能保持晶体结构。这意味着，如果缺陷是以平衡态存在的，则 Gibbs 能曲线就必须经过一个极小值(图 2.1a)。

46

如果引入 n_v 个空位，其可分布于 N 个可能的原子位置上，则晶体的 Gibbs 能变化量 ΔG_v 即为

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v \qquad (2.1)$$

式中 ΔH_v 是晶体焓的相关变化，ΔS_v 是晶体熵的相关变化。实际上，ΔH 项近似等于形成缺陷所需消耗的键能，而 ΔS 项则等于由晶体中的缺陷而导致的附加紊乱度。这些相当于上面提到的热力学第一定律和第二定律的贡献。一般说来，焓项 ΔH_v 引起的能量增加会被 $T\Delta S_v$ 项引起的能量减少所抵消。要得到 ΔG_v，就需确定

47

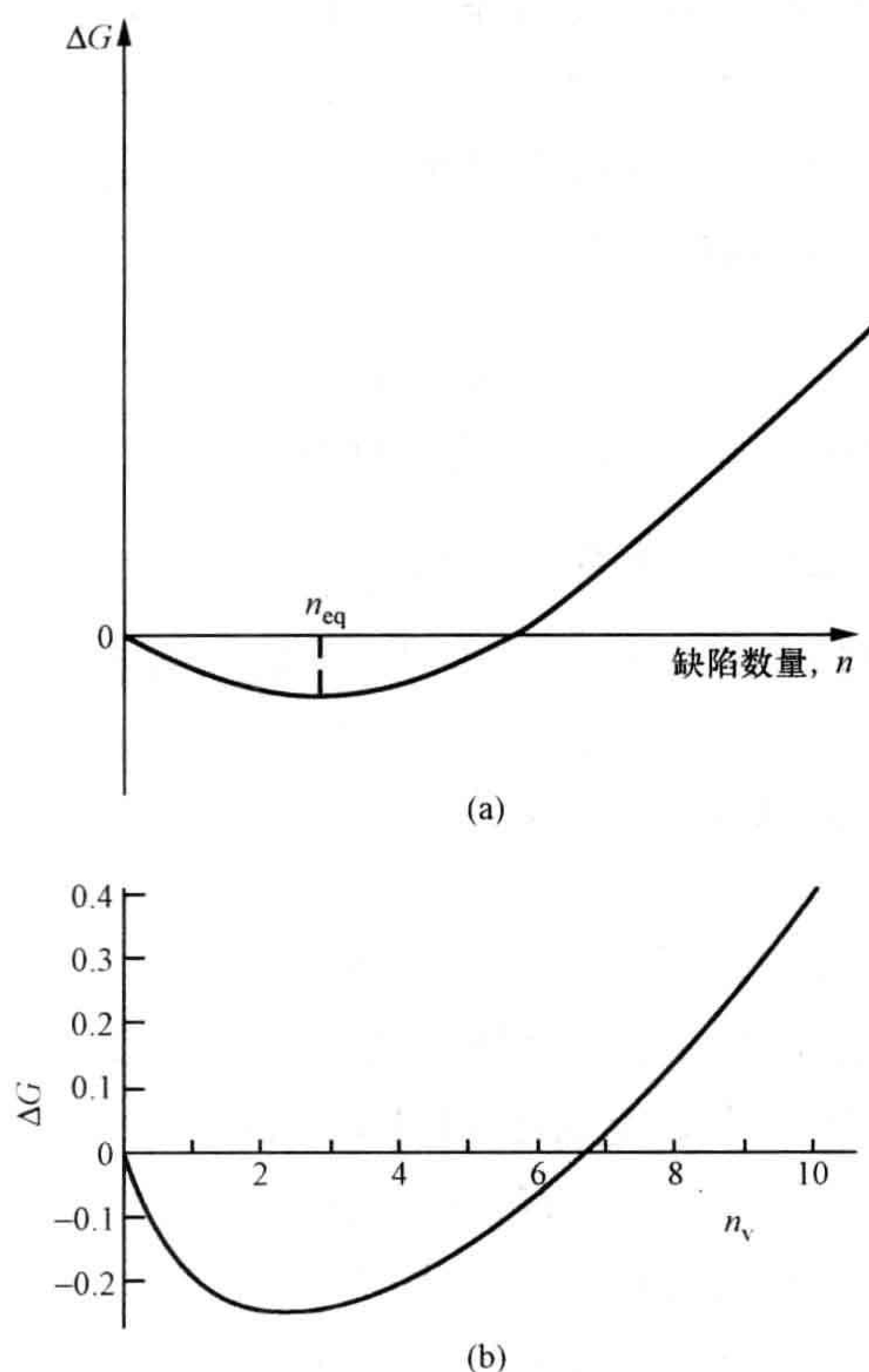


图 2.1 晶体 Gibbs 能变化 ΔG 与点缺陷数量的关系

(a) ΔG 随点缺陷数量的变化示意图，平衡状态下晶体中存在着 n_{eq} 个缺陷；(b) 在 $h_v = 0.6$ eV、$kT = 0.1$、$N = 1000$ 的条件下计算的 ΔG 变化，点缺陷的平衡数量为 2.5/1000。

焓的变化 ΔH_v，或熵的变化 ΔS_v，或两者的变化。因为焓倾向于与最近邻原子之间的键能有更多的联系，作为第一近似，该项可视为常数项。熵的变化包括缺陷周围的原子振动所引起的变化和晶体中缺陷的排列所引起的变化。其中后者称为位形熵（构型熵），运用统计力学很好地建立起来的方法可相对容易地对其进行估算。[①]

作为一级近似，假定整个熵的变化 ΔS_v 都仅仅来自位形熵。这可通过关于无序系统的熵的 Boltzmann（玻尔兹曼）方程来确定：

$$S = k\ln W$$

式中 S 为该系统的熵，W 为系统中 N 个位置上分布 n 个缺陷的方式数，k 为 Boltzmann 常数。概率论指出，W 由下式给出：

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

① 以下是由 Wagner 和 Schottky (1931)给出的一个讨论的简化版本。

式中符号 $N!$叫作 N 的阶乘，其为下式的一个数学上的简洁表达形式，即

$$N! = N \times (N-1) \times (N-2) \times \cdots \times 1$$

使用符号 $n!$ 和$(N-n)!$ 可以写出类似的表达。因此，晶体中在 N 个可用的位置上能够排列 n_v个空位的方式数则为

$$W = \frac{N!}{(N-n_v)!n_v!}$$

所以，由于引入这些缺陷而导致的位形熵变化为

$$\Delta S_v = k\ln W = k\ln\left[\frac{N!}{(N-n_v)!n_v!}\right]$$

48

接下来，需要消除数学表达上的阶乘记号。这通常利用如下近似来实现：

$$\ln N! \approx N\ln N - N \tag{2.2}$$

该式就是所谓的 Stirling（斯特林）近似。①

用式(2.2)代入得

$$\Delta S_v = k[N\ln N - (N-n_v)\ln(N-n_v) - n_v\ln n_v] \tag{2.3}$$

涉及的系统焓变 ΔH_v没有明确计算出来。假定形成一个空位的焓 Δh_v在目标温度范围内都是常数，则整个焓变 ΔH_v即可由下式给出：

$$\Delta H_v = n_v \Delta h_v$$

将此式和式(2.3)的 ΔS_v值代入式(2.1)，得出

$$\Delta G_v = n_v\Delta h_v - kT[N\ln N - (N-n_v)\ln(N-n_v) - n_v\ln n_v]$$

该式的图线（图 2.1b）非常像图 2.1a。曲线的最小值给出了空位存在的平衡数量，证明了空位存在于温度高于 0 K 的所有晶体中。因此，这些缺陷不能通过热处理加以消除，而总是存在于晶体中。所以，这样的缺陷是本征缺陷。在平衡状态下，ΔG_v将等于零，ΔG_v与 n_v的关系曲线中的最小值由下式给出：

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta G_v}{\mathrm{d}n_v}\right)_T = 0$$

即

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta G_v}{\mathrm{d}n_v}\right)_T = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_v}\{n_v\Delta h_v - kT[N\ln N - (N-n_v)\ln(N-n_v) - n_v\ln n_v]\} = 0$$

$$\Delta h_v - kT\left\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_v}[N\ln N - (N-n_v)\ln(N-n_v) - n_v\ln n_v]\right\} = 0$$

49

记住，$(N\ln N)$是常数，所以其微分为零，$(\ln x)$的微分是$(1/x)$，$(x\ln x)$的微分是

---

① 事实上，这一近似并不是十分精确，甚至对于大到 10^{10} 的 N 值也有几个百分点的偏差。对于 Stirling 近似的修正表达为

$$\ln N! \approx N\ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi N)$$

（参见补充材料 S4）。

$(1+\ln x)$。于是对上式微分，得

$$\Delta h_v - kT\left[\ln(N-n_v)+\frac{(N-n_v)}{(N-n_v)}-\ln n_v-\frac{n_v}{n_v}\right]=0$$

因此有

$$\Delta h_v = kT\ln\left[\frac{(N-n_v)}{n_v}\right]$$

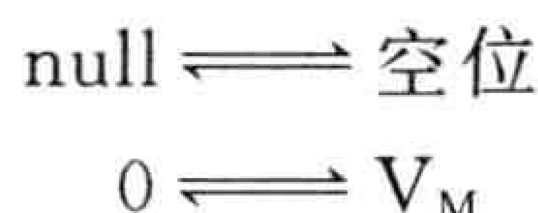
重排得

$$n_v = (N-n_v)\mathrm{e}^{-\Delta h_v/kT}$$

如果 $N \gg n_v$，则有

$$n_v \approx N\mathrm{e}^{-\Delta h_v/kT} \tag{2.4}$$

根据已有的认知，含有少量本征缺陷的晶体 Gibbs 能低于完整晶体，于是缺陷分布可以当成化学平衡来处理。对于空位缺陷的情况，我们可以写成



$$\text{null} \rightleftharpoons \text{空位}$$

$$0 \rightleftharpoons \mathrm{V_M}$$

式中 null 表示晶体中正常占用位置，$\mathrm{V_M}$表示处于正常情况下由 M 原子占据位置上的空位。在化学上，反应可以设想成晶体内部的一个原子迁移到晶体表面，增大固体的体积或者蒸发出去，而在其位置上留下一个空位。如果没有缺陷之间的相互作用，则可以应用质量作用定律，将浓度代替活度，得出空位形成的平衡常数 K_v 表达式为

$$K_v = \frac{n_v}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G_v}{RT}\right)$$

式中 n_v是空缺位置数；N 是正常占有原子位置的总数；n_v/N 是晶体中的空位分数（每个原子位置的缺陷数），因而代表了缺陷浓度；ΔG_v是空位的摩尔 Gibbs 形成能；R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度(K)。此式经常写作

$$n_v = N\exp\left(\frac{-\Delta G_v}{RT}\right) \tag{2.5a}$$

式中 n_v可以认为是每单位体积内的空缺位置数，而 N 即是正常情况下每单位体积内占据原子位置的总数。使用单个缺陷的 Gibbs 形成能时，式(2.5a)写成如下形式： **50**

$$n_v = N\exp\left(\frac{-\Delta g_v}{kT}\right) \tag{2.5b}$$

式中（每个缺陷）的 Gibbs 能 Δg_v常常采用焦耳(J)或电子伏特(eV)为单位①，与以 $\mathrm{J\cdot K^{-1}}$或 $\mathrm{eV\cdot K^{-1}}$为单位的 Boltzmann 常数 k 配合使用。

---

① 在文献中，表述计算几乎总是采用电子伏特(eV)的单位，其中 $1\ \mathrm{eV}=96.485\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$或 $1.60218\times10^{-19}\ \mathrm{J}$。

晶体中的空位分数 n_v/N 由下式给出：

$$\frac{n_v}{N}=\exp\left(\frac{-\Delta G_v}{RT}\right) \tag{2.6}$$

根据式(2.1)，通常将 Gibbs 能 ΔG_v分开为两项，得到

$$\frac{n_v}{N}=\exp\left(\frac{-\Delta H_v}{RT}\right)\cdot\exp\left(\frac{\Delta S_v}{R}\right)$$

忽略熵项的作用，因此有

$$\frac{n_v}{N}\approx\exp\left(\frac{-\Delta H_v}{RT}\right) \tag{2.7}$$

如果按照每个缺陷来书写，则式(2.6)和(2.7)变为

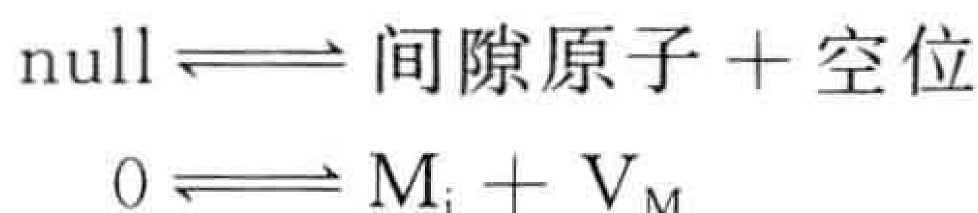
$$\begin{aligned} n_v &= N\exp\left(\frac{-\Delta g_v}{kT}\right)\\ &\approx N\exp\left(\frac{-\Delta h_v}{kT}\right)\end{aligned}$$

2.2　单原子晶体中的自间隙原子平衡

因为间隙缺陷的位形熵有着与空位相同的表达形式，自间隙原子的分布在热力学上也是稳定的。因而这些缺陷的形成也可以当作赝化学平衡来处理，所以可容易地得到自间隙原子的数量和产生间隙缺陷的平衡常数 K_i之间的关系方程。

51

在 N_i个可能的间隙位置上产生一个自间隙原子，在 N 个晶格位置上留下一个空位：



$$\text{null} \rightleftharpoons \text{间隙原子} + \text{空位}$$

$$0 \rightleftharpoons \mathrm{M_i} + \mathrm{V_M}$$

式中 $\mathrm{M_i}$表示间隙 M 原子，$\mathrm{V_M}$表示晶体中正常情况下为原子占据位置上的空位。如果不存在缺陷之间的相互作用，则可应用质量作用定律的最简单形式，将浓度代替活度，得出产生自间隙的平衡常数 K_i表达式为

$$K_i=\left(\frac{n_i}{N_i}\right)\left(\frac{n_v}{N}\right)=\exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right)$$

式中 n_i为间隙原子的数量，n_v为空位的数量，N_i为适宜的间隙位置数量，N 为正常情况下被原子占据位置的数量，ΔG_i为自间隙原子的摩尔 Gibbs 形成能，R 是摩尔气体常数，T 是热力学温度。在单原子晶体中，间隙原子的数量与空位的数量是相同的，即 $n_i=n_v$：

$$n_i=\sqrt{NN_i}\exp\left(\frac{-\Delta G_i}{2RT}\right) \tag{2.8}$$

式中 n_i是每单位体积的间隙原子数量，n_v是每单位体积的空位数量，N_i是每单位体

积中适宜的间隙位置数量，N 是每单位体积中正常情况下为原子占据位置的数量。间隙缺陷的分数由下式给出：

$$\frac{n_{\mathrm{i}}}{\sqrt{NN_{\mathrm{i}}}}=\exp\left(\frac{-\Delta G_{\mathrm{i}}}{2RT}\right)$$

在正常位置数与间隙位置数相同的情况下，即在 $N=N_{\mathrm{i}}$ 的情况下，有

$$n_{\mathrm{i}}=N\exp\left(\frac{-\Delta G_{\mathrm{i}}}{2RT}\right)$$

这与空位的对应方程是等同的，如此晶体中的间隙原子分数 n_{i}/N 为

$$\frac{n_{\mathrm{i}}}{N}=\exp\left(\frac{-\Delta G_{\mathrm{i}}}{2RT}\right)$$

与上一节一样，通常将 Gibbs 能 ΔG_{i} 分成两项，并且忽略熵项，得出

$$n_{\mathrm{i}}\approx\sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta H_{\mathrm{i}}}{2RT}\right)\tag{2.9}$$

如果使用每个缺陷的 Gibbs 形成能 Δg_{i} 以及每个缺陷的形成焓 Δh_{i}，并将 Boltzmann 常数 k 代替摩尔气体常数 R，则仍然有类似的关系：　52

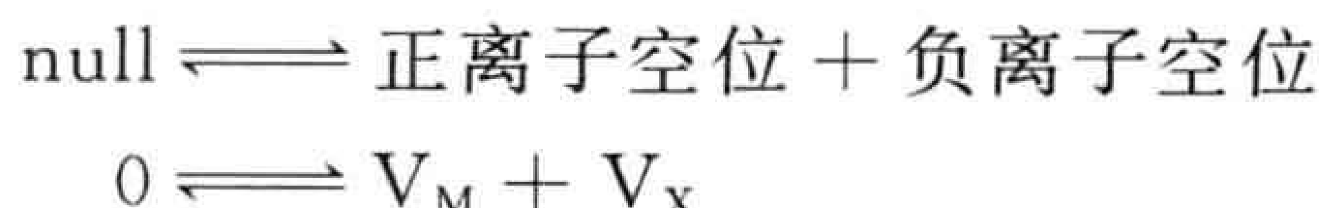
$$n_{\mathrm{i}}=\sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta g_{\mathrm{i}}}{2kT}\right)$$

$$\approx\sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta h_{\mathrm{i}}}{2kT}\right)$$

2.3　晶体中的 Schottky 缺陷平衡

晶体中的 Schottky 缺陷由正离子空位和负离子空位共同组成，以确保整体的电中性（参见第 1.9 节）。对晶体中产生 Schottky 缺陷分布的位形熵变化估算，可通过与单原子晶体中的空位分布相同的方式获得。方法遵循第 2.1 节给出的单原子晶体空位平衡浓度的推演，详见补充材料 S4。

因为 Schottky 缺陷是作为平衡物种而存在的，缺陷分布可当成化学平衡来处理。对于化合物 MX 晶体：



$$\text{null}\rightleftharpoons\text{正离子空位}+\text{负离子空位}$$

$$0\rightleftharpoons \mathrm{V_M}+\mathrm{V_X}$$

式中 $\mathrm{V_M}$ 代表正离子位置上的空位，$\mathrm{V_X}$ 代表负离子位置上的空位。如果缺陷之间没有相互作用，则可应用质量作用定律的最简单形式，将浓度代替活度，得出 Schottky 缺陷形成的平衡常数 K_{S} 表达式为

$$K_{\mathrm{S}}=\left(\frac{n_{\mathrm{cv}}}{N}\right)\left(\frac{n_{\mathrm{av}}}{N}\right)=\exp\left(\frac{-\Delta G_{\mathrm{S}}}{RT}\right)$$

式中 n_{cv} 是正离子空位的数量；n_{av} 是负离子空位的数量；N 是正离子位置的数量，它

等于晶体中负离子位置的数量；ΔG_S是 Schottky 缺陷的摩尔 Gibbs 形成能；R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度。由于 n_{cv}与 n_{av}相等，所以可写出 Schottky 缺陷的数量 n_S为

$$n_{cv} = n_{av} = n_S = N\exp\left(\frac{-\Delta G_S}{2RT}\right) \tag{2.10}$$

式中 n_S是每单位体积内分布在 N 个正离子或负离子位置上的 Schottky 缺陷数量。存在的缺陷分数由下式给出：

$$\frac{n_{cv}}{N} = \frac{n_{av}}{N} = \frac{n_S}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G_S}{2RT}\right) \tag{2.11}$$

53　如同前面的章节，Gibbs 能 ΔG_S往往用 Schottky 缺陷的形成焓 ΔH_S代替，从而得出

$$n_S \approx N\exp\left(\frac{-\Delta H_S}{2RT}\right) \tag{2.12}$$

式中 ΔH_S以 $J \cdot mol^{-1}$为单位，为形成 1 mol 的 Schottky 缺陷所需要的能量；R 是摩尔气体常数。如果使用每个缺陷的 Gibbs 形成能 Δg_S或者每个缺陷的形成焓 Δh_S，则仍然有类似的关系，即

$$n_S = N\exp\left(\frac{-\Delta g_S}{2kT}\right)$$

$$\approx N\exp\left(\frac{-\Delta h_S}{2kT}\right)$$

式中 Δg_S和 Δh_S的单位是 J 或 eV（每个缺陷），k 是 Boltzmann 常数。

注意，这些公式仅适用于组成为 MX 的材料。

表 2.1 列出了一些具有氯化钠型结构且化学式为 MX 的碱金属卤化物中的 Schottky 缺陷形成焓数值。这些值大多数是通过扩散或者离子传导的数据（参见第 5 和第 6 章）获得的，其实验测定并不容易，文献中的值存在很大的差异。大多数可靠的数据都是关于易提纯的碱金属卤化物的。现在，缺陷形成能的值更多地通过计算来获取（参见第 2.10 节）。

尽管表 2.1 中的实验值具有不确定性，但它揭示了当系统在 LiX 到 KX 的方向上变化时需要越来越多的能量，而当系统从 MF 过渡到 MI 时则是能量降低（图 2.2）。

表 2.1　一些化学式为 MX 的碱金属卤化物中的 Schottky 缺陷形成焓[a]

化合物	$\Delta H_S/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta h_S/eV$
LiF	225.2	2.33
LiCl	204.1	2.12
LiBr	173.4	1.80
LiI	102.4	1.06
NaF	233.1	2.42

（续表）

化合物	$\Delta H_S/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\Delta h_S/\mathrm{eV}$
NaCl	225.8	2.34
NaBr	203.0	2.10
NaI	140.9	1.46
KF	262.0	2.72
KCl	244.5	2.53
KBr	224.6	2.33
KI	153.0	1.59

[a] 所有化合物都具有氯化钠型结构。

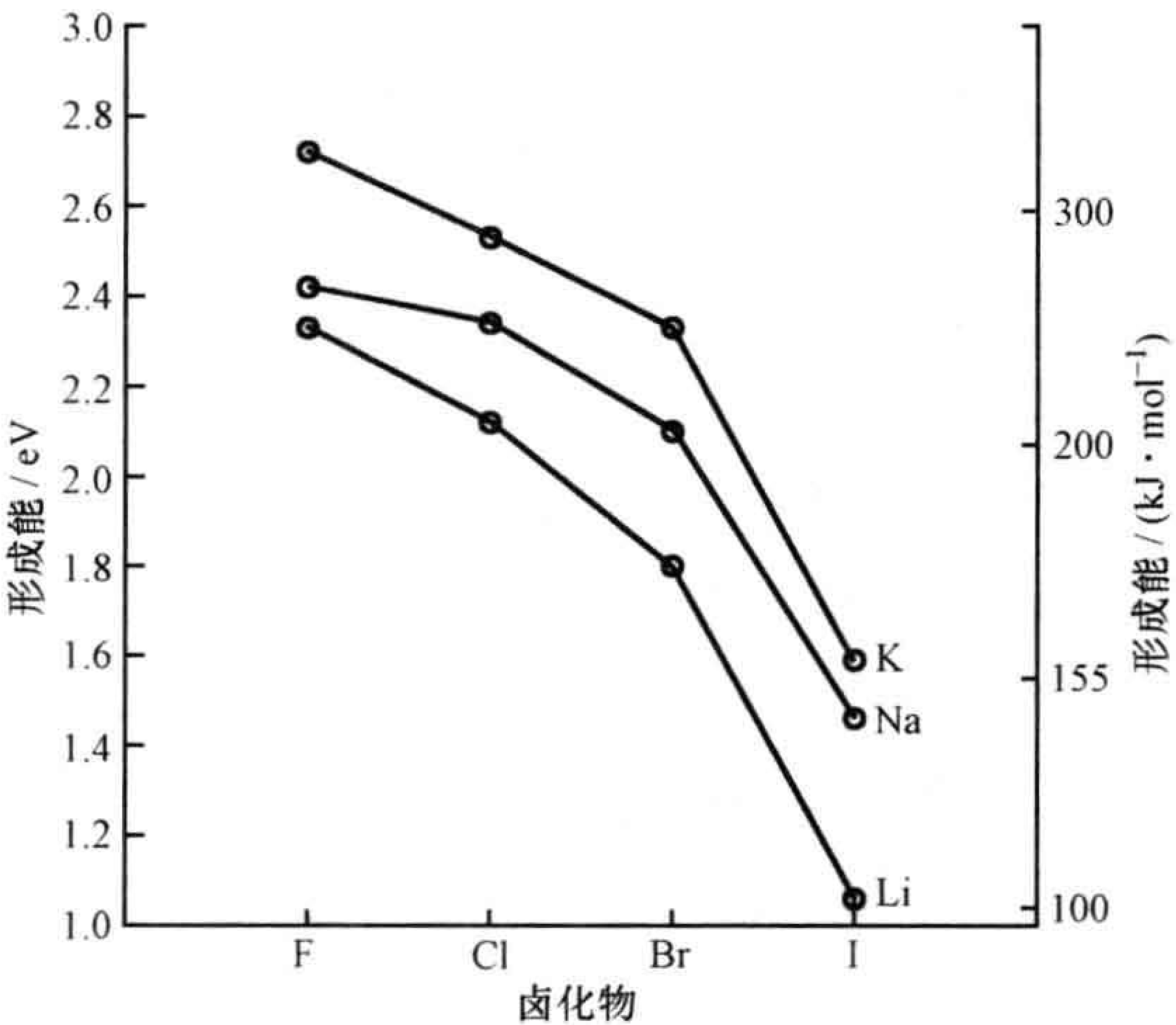


图 2.2　氯化钠型结构卤化物 MX 的 Schottky 缺陷形成能变化

M=Li, Na, K; X=F, Cl, Br, I。

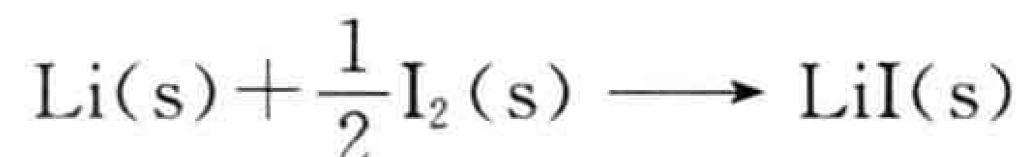
2.4　LiI 电池

54

电池在当今世界几乎是必不可少的，第 6 章将对其进行较详细的讨论。实质上，电池是由一个电子移出的电极（正极）和一个电子移入的电极（负极）所组成。电子在正极区产生，然后绕外部电路迁移，在进入负极前做有用功。正极和负极处于电池内部，由电解质将其隔开，通过电子迁移穿越而完成电池内部的回路。电池结构中的一个关键组成即是电解质，它能够支持离子传导，但不能支持电子传导。

碘化锂 LiI 是许多专用电池的电解质，特别是在植入心脏起搏器方面。在这种电池中，正极由锂金属制成。因为碘本身并不是足够好的电子导体，所以负极采

用含碘的导电聚合物和聚2-乙烯基吡啶(P2VP)(图2.3a)。将Li正极放置在与聚乙烯吡啶-碘聚合物接触之处，从而制备出电池。锂是一种活泼的金属，在聚合物中会立即与碘结合，形成用作电解质的碘化锂LiI薄层：



$$Li(s)+\frac{1}{2}I_2(s)\longrightarrow LiI(s)$$

为了使电池工作，碘化锂LiI必须能够传输离子。LiI具有氯化钠型结构，没有供离子使用的开放通道。实际上，电池的工作是通过固体中的Schottky缺陷分布来维持的。外部电路终止时，正极表面的Li原子即在正极-电解质的界面上变成Li^+离子。

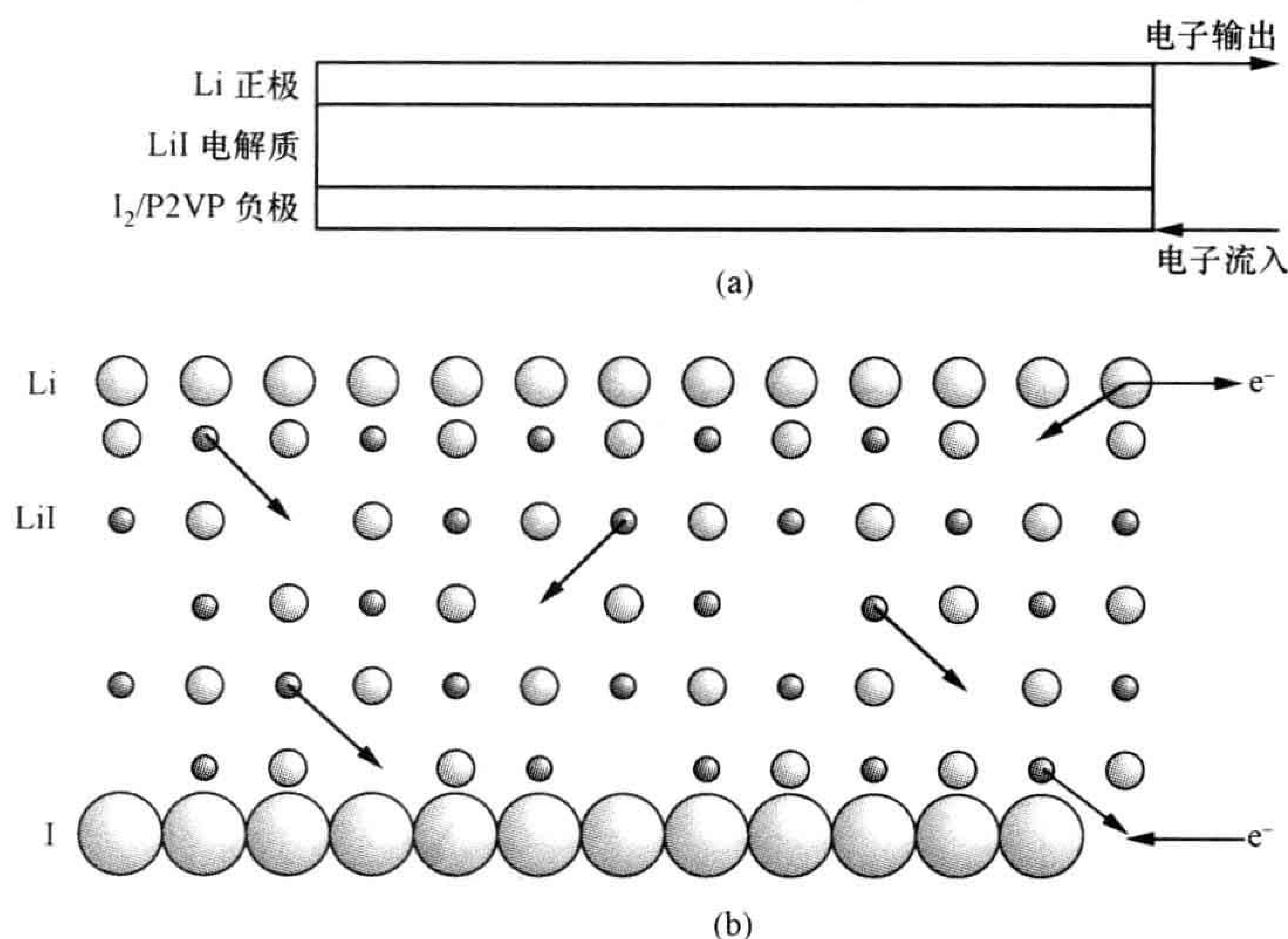


图2.3　碘化锂LiI电池基础示意图

(a) 从锂Li金属正极释放的电子经过I_2/P2VP负极重新进入电池中；(b) Li^+离子借助于Li空位穿越电解质而实现传输，在负极形成LiI。空位(Schottky缺陷)的数量被极度放大。

正极反应



$$Li(s)\longrightarrow Li^+ + e^-$$

这些穿过碘化锂的扩散，借助了晶体中作为Schottky本征缺陷中的正离子空位，在负极达到碘的位置(图2.3b)。金属锂在电离时失去的电子穿越外部电路，到达负极与电解质之间的界面。在此处，它们与碘和进入的Li^+离子共同反应，形成更多的碘化锂。

负极反应

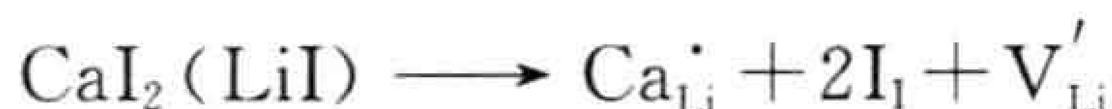


$$2Li^+ + I_2 + 2e^- \longrightarrow 2LiI$$

由于这种反应，在使用过程中LiI电解质的厚度逐渐增大。

对于实用目标而言，电解质中的Schottky缺陷分布是太少了点。为了克服这一问题，有时就采用CaI_2对LiI进行掺杂。附加的过量I^-离子延伸了LiI的结构，

Ca^{2+} 离子则在正常情况下由 Li^{+} 离子占有的位置上形成置换杂质缺陷。这样的结果是 LiI 中的每个 Ca^{2+} 离子的引入都会导致一个正离子空位，这些空位都是在 Schottky 缺陷的基础上额外增加的，如此保持整个晶体的电中性。该过程可以写为



$$CaI_2(LiI) \longrightarrow Ca_{Li}^{\cdot} + 2I_I + V_{Li}'$$

式中 $CaI_2(LiI)$ 一项表示少量 CaI_2 掺杂到 LiI 基质中。因为这在实质上是增加了正离子空位的数量，每加入一个 Ca^{2+} 离子就产生一个空位，因而电解质的电导率可以得到大幅度提高。 56

这些电池能够维持的实际耗用电流低，且受制于点缺陷的分布。但是，电池的寿命长，可靠性高，这使得它对于用在心脏起搏器方面的医学领域成为了理想的电源装置。

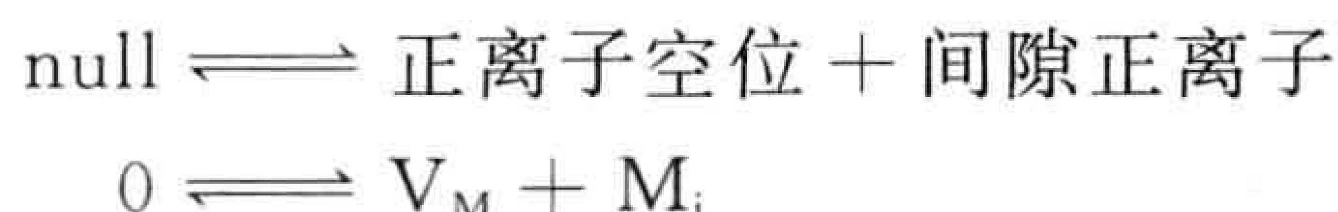
2.5 晶体中的 Frenkel 缺陷平衡

要估算晶体中的 Frenkel 缺陷数量，可按照类似于估算 Schottky 缺陷的思路，通过估算位形熵入手(参见补充材料 S4)。该方法证实了 Frenkel 缺陷是热力学稳定的本征缺陷，不能采取热处理的方式来消除。因此，其缺陷分布可当成化学平衡来处理。对于化合物 MX 晶体，正离子亚晶格上 Frenkel 缺陷合适的化学平衡为

$$\text{null} \rightleftharpoons \text{正离子空位} + \text{间隙正离子}$$

$$0 \rightleftharpoons V_M + M_i$$

式中 V_M 代表正离子位置上的空位，M_i 代表间隙正离子。如果缺陷之间没有相互作用，则可利用质量作用定律的最简形式，将浓度代替活度，得到正离子位置上 Frenkel 缺陷形成的平衡常数 K_{cF} 为



$$K_{cF} = \left(\frac{n_{cv}}{N}\right)\left(\frac{n_{ci}}{N_i}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G_{cF}}{RT}\right)$$

式中 n_{cv} 是正离子空位的数量，n_{ci} 是间隙正离子的数量，N 是 Frenkel 缺陷赖以形成的占据正离子位置数，N_i 是可用的间隙位置数，ΔG_{cF} 是正离子 Frenkel 缺陷的摩尔 Gibbs 形成能，R 是摩尔气体常数，T 是热力学温度。由于 n_{cv} 与 n_{ci} 相等，且都等于 Frenkel 缺陷的数量 n_F，因此可以写出

$$n_{cv} = n_{ci} = n_{cF} = \sqrt{NN_i}\exp\left(\frac{-\Delta G_{cF}}{2RT}\right) \tag{2.13}$$

式中 n_{cF} 是每单位体积内分布在 N 个正离子位置上以及 N_i 个间隙位置上的正离子 Frenkel 缺陷数量。存在的 Frenkel 缺陷分数由下式给出： 57

$$\frac{n_{cv}}{\sqrt{NN_i}} = \frac{n_{ci}}{\sqrt{NN_i}} = \frac{n_{cF}}{\sqrt{NN_i}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{cF}}{2RT}\right) \tag{2.14a}$$

在正常位置数与间隙位置数相同的情况下，即当 $N=N_{\mathrm{i}}$ 时，有

$$n_{\mathrm{cF}} = N\exp\left(\frac{-\Delta G_{\mathrm{i}}}{2RT}\right)$$

这与 Schottky 缺陷的相应方程是等同的，同样可得 Frenkel 缺陷分数 n_{cF}/N 为

$$\frac{n_{\mathrm{cF}}}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\mathrm{i}}}{2RT}\right)$$

如前所述，Gibbs 能 ΔG_{cF} 常常用 Frenkel 缺陷的形成焓 ΔH_{cF} 所代替，从而得出

$$n_{\mathrm{cF}} \approx \sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta H_{\mathrm{cF}}}{2RT}\right) \tag{2.15a}$$

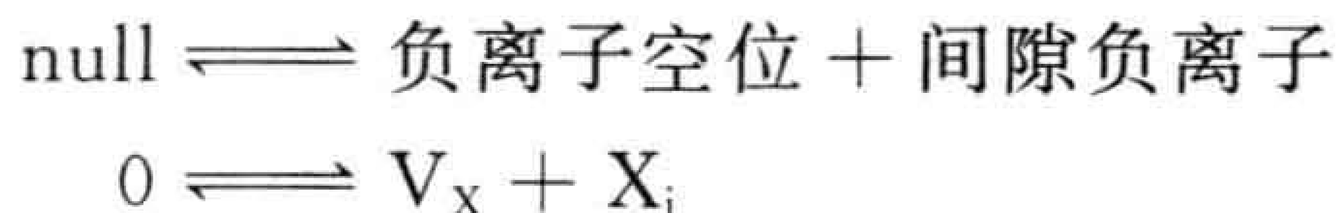
式中 ΔH_{cF} 以 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$ 为单位，是形成 1 mol 的 Frenkel 缺陷所需要的能量；R 是摩尔气体常数。如果使用每个缺陷的 Gibbs 形成能 Δg_{cF} 或者每个缺陷的形成焓 Δh_{cF}，则仍然有类似的关系，即

$$n_{\mathrm{cF}} = \sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta g_{\mathrm{cF}}}{2kT}\right)$$

$$\approx \sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta h_{\mathrm{cF}}}{2kT}\right)$$

式中 Δg_{cF} 和 Δh_{cF} 的单位是 J 或 eV（每个缺陷），k 是 Boltzmann 常数。

可以写出负离子位置上 Frenkel 缺陷的类似方程：



null $\rightleftharpoons$ 负离子空位 + 间隙负离子

$$0 \rightleftharpoons \mathrm{V_X} + \mathrm{X_i}$$

式中 $\mathrm{V_X}$ 代表负离子位置上的空位，$\mathrm{X_i}$ 代表间隙负离子。按照与前面同样的步骤，有

$$n_{\mathrm{av}} = n_{\mathrm{ai}} = n_{\mathrm{aF}} = \sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta G_{\mathrm{aF}}}{2RT}\right) \tag{2.14b}$$

$$n_{\mathrm{aF}} \approx \sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta H_{\mathrm{aF}}}{2RT}\right)$$

$$= \sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta g_{\mathrm{aF}}}{2kT}\right)$$

$$\approx \sqrt{NN_{\mathrm{i}}}\exp\left(\frac{-\Delta h_{\mathrm{aF}}}{2kT}\right) \tag{2.15b}$$

式中 ΔG_{aF} 是负离子缺陷的摩尔 Gibbs 形成能，ΔH_{aF} 是负离子缺陷的摩尔形成焓，Δg_{aF} 是形成一个缺陷所需要的 Gibbs 能，Δh_{aF} 是形成一个缺陷所需要的焓，R 是摩尔气体常数，k 是 Boltzmann 常数。当间隙位置数 N_{i} 等于正常情况下正离子占用位置数 N 时，方程与 Schottky 缺陷方程相同。

一些 Frenkel 缺陷形成焓的实验值见表 2.2。如同 Schottky 缺陷一样，要用实验测定这些值是不容易的，文献值存在很大的分散性。（图 2.5 示出了 AgCl 和

AgBr 的缺陷形成能计算值,可见与表 2.2 中的数据有少许不同。)

表 2.2 一些化学式为 MX 和 MX_2 的化合物中的 Frenkel 缺陷形成焓

化合物	$\Delta H_F/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta h_F/eV$	化合物	$\Delta H_F/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta h_F/eV$
AgCl[a]	139.7	1.45	CaF_2[b]	261.4	2.71
AgBr[a]	109.0	1.13	SrF_2[b]	167.4	1.74
β-AgI[a]	57.8	0.60	BaF_2[b]	184.3	1.91

[a] 氯化钠型结构化合物中正离子亚晶格上的 Frenkel 缺陷。
[b] 萤石型结构化合物中负离子亚晶格上的 Frenkel 缺陷。

2.6 感光膜(照相底片)

感光膜(照相底片)是 20 世纪应用最广泛的影像存储方法,尽管现在普遍使用了数字记录技术,但感光膜仍在图像捕获及其存储方面发挥着重要的作用。由于在所用晶体中存在点缺陷,所以既可以有黑白感光膜,又可以有彩色感光膜。使用的光敏材料为卤化银,主要是 AgBr,将其分散在明胶中形成感光乳胶(照相乳胶)。为了确保晶体中没有像位错这样可以降低产生感光图像完整性的宏观缺陷,在明胶基质自身内部生长卤化银要十分仔细。这样形成的晶体通常为三角形或六边形薄板,尺寸在 0.01~10 μm 之间,摄影(照相)用语叫作银粒。

当感光乳胶曝光时,就会形成潜像。光照后每个银粒都会有潜像,也就是说,银粒与光子发生相互作用,或者保持不产生变化。然后将膜层放入显影液中。含有潜像的银粒完全还原成金属银,没有潜像的晶粒保持不变。发生的反应可示意性地写作:

59



AgBr(晶体)+光子 ⟶ [AgBr 晶体+潜像]



[AgBr 晶体+潜像]+显影液 ⟶ Ag 晶体

已经发现,只需要少量的光子来形成潜像,形成一个潜像或许就约需 6 个光子。感光膜对光是非常敏感的。摄影(照相)过程的最后一步即定影,将未反应的溴化银晶体从感光乳胶中除去,将图像稳定下来(图 2.4)。

尽管还没有彻底了解摄影过程的全部细节,但产生潜像的整体机制已得到很好的认识。溴化银 AgBr 晶体为氯化钠型结构。虽然在大多数具有这种结构的晶体中存在的主要结构点缺陷类型是 Schottky 缺陷,但发现卤化银,包括 AgBr 在内,却更易产生 Frenkel 缺陷(图 2.5)。

潜像的形成是一个多级过程,其中涉及 Frenkel 缺陷的形成和分布。形成潜像的主要步骤类似于最早由 Gurney 和 Mott(1938)提出的过程:

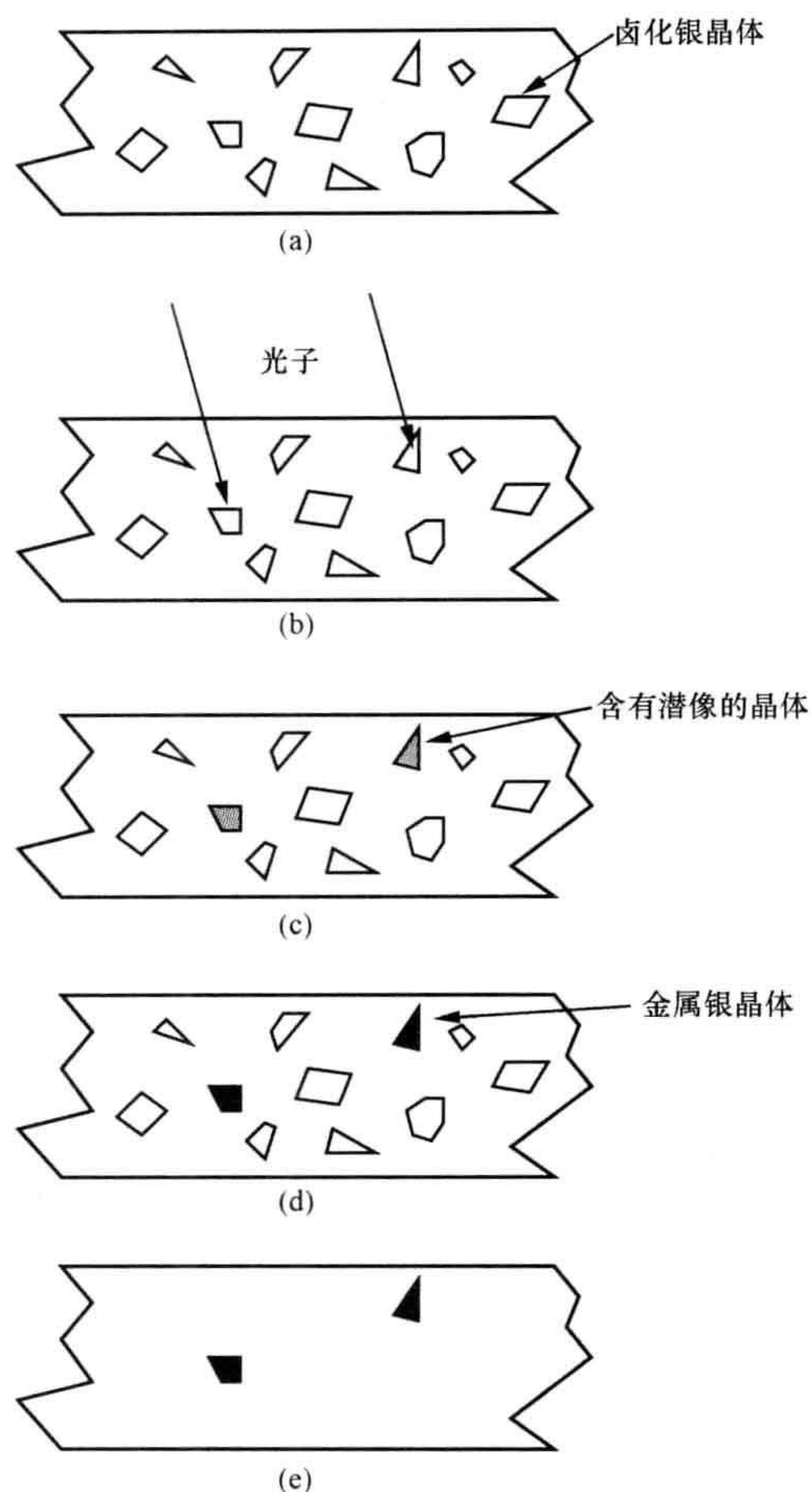


图 2.4　感光乳胶中(负)像的产生

(a) 含有卤化银微晶于明胶中的感光胶片；(b) 某些晶粒与光的相互作用；(c) 含有潜像(灰色)的晶粒；(d) 将含有潜像的晶粒显影转变成金属银微晶粒子；(e) 定影移除所有未反应的卤化银而留下组构图像的金属银微晶粒子。

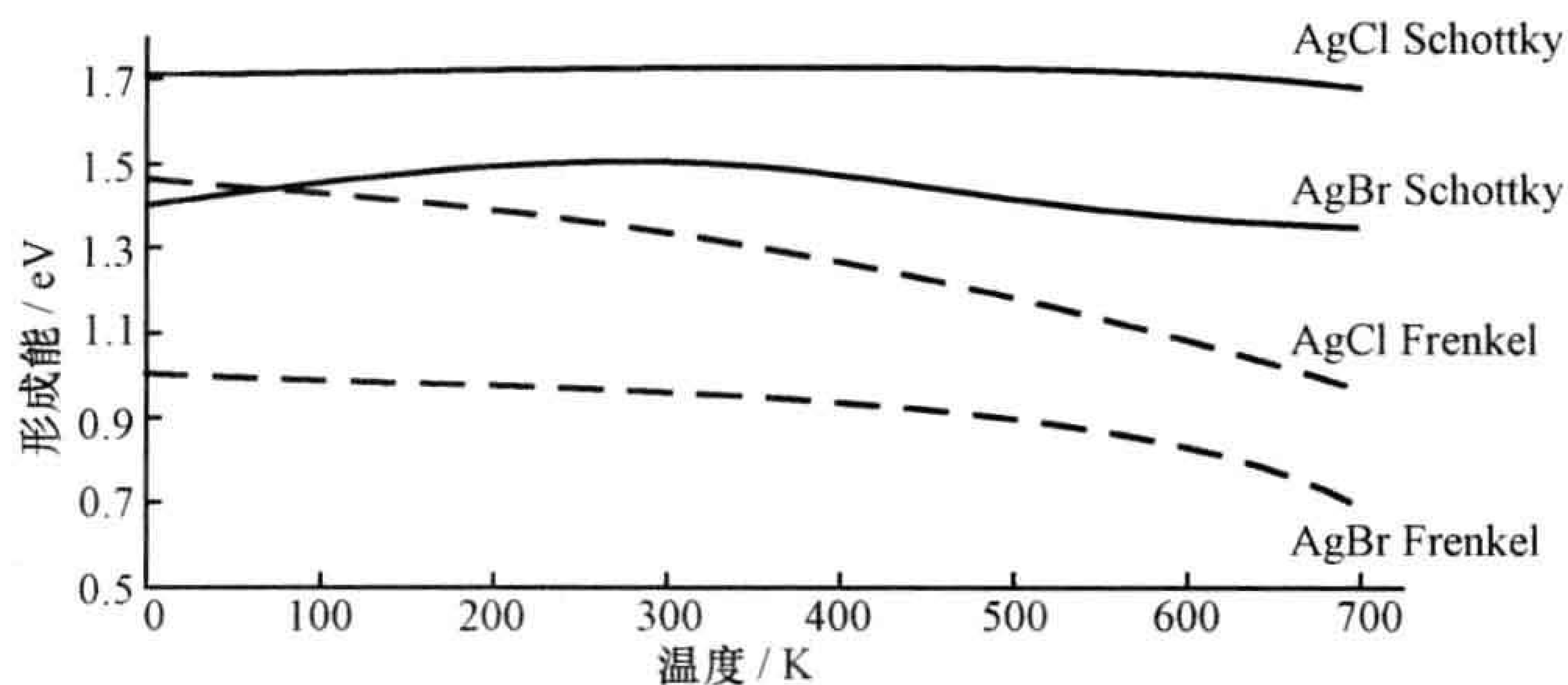


图 2.5　卤化物 AgCl 和 AgBr 中 Schottky 缺陷和 Frenkel 缺陷形成能的计算值随温度的变化
［重绘自：C. R. A. Catlow，*Mat. Res. Soc. Bull.*，XIV，23(1989)。］

1. 光子与 AgBr 晶体中的卤离子作用。来自光子的能量($h\nu$)使该卤离子电离释放出电子：



$$h\nu + Br^- \longrightarrow e' + Br^{\cdot}$$

注意，这一过程常常写成通过将电子从价带激发到导带而产生电子和空穴对：



$$h\nu \longrightarrow e' + h^{\cdot}$$

由于价带主要是来自溴原子轨道的贡献，所以上面的两个表述在形式上是等同的。

2. 释放的电子可在结构中自由移动，迁移到作为 Frenkel 缺陷组成部分的间隙银离子 $Ag_i^{\cdot}$ 处即形成电中性的银原子 $Ag_i^{\times}$：



$$Ag_i^{\cdot} + e' \longrightarrow Ag_i^{\times}$$

3. 在许多情况下，上述反应将会反向进行，银原子会回复到作为 Frenkel 缺陷的正常稳定状态。然而，如果另一个光子在逆反应得以发生之前就激活了晶体的邻近区域，则金属原子似乎就可以稳定下来。这一稳定过程可以按照两种方式中的一种来实现。间隙银原子也有可能捕获由二次光子释放出来的电子而形成罕有的 Ag_i' 离子，即 60



$$Ag_i^{\times} + e' \longrightarrow Ag_i'$$

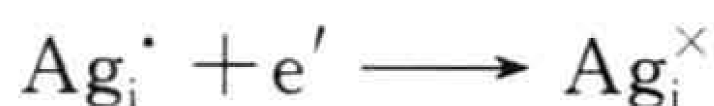
这一反应产生的银离子接着与另一间隙银原子发生作用，使电荷得到中和，即 61



$$Ag_i^{\cdot} + Ag_i' \longrightarrow 2Ag_i^{\times}$$

从而形成由两个电中性的间隙银原子所组成的缺陷簇。

第二种可能性是二次电子可能与间隙离子发生相互作用而生成二次间隙银原子，其扩散到首先生成的间隙银原子处，也形成同样的由两个间隙银原子组成的缺陷簇，即



$$Ag_i^{\cdot} + e' \longrightarrow Ag_i^{\times}$$



$$Ag_i^{\times} + Ag_i^{\times} \longrightarrow 2Ag_i^{\times}$$

4. 通过相似的机制，Ag 原子发生进一步的集结。

对小的金属原子团簇的研究已经表明，潜像至少由 4 个银原子所组成。这些小的银原子团簇完全控制着摄影中的化学过程。在胶片显影的过程中，只有那些含有潜像的晶粒进行反应，这些晶粒完全还原成金属银。仅仅一个由 4 个银原子所组成的小团簇的存在，就决定了晶粒是否能够与显影剂发生反应。

显然，成功地形成潜像取决于卤化物晶体中的 Frenkel 缺陷浓度是否合适以及缺陷在晶体基质中的扩散能力。AgBr 中 Frenkel 缺陷的形成焓大约为 1 eV 或 2×10^{-19} J(表 2.2)。室温下 AgBr 晶体中 Frenkel 缺陷的数量可以采用第 2.5 节中的方程进行估算。计算出比率 n_{cF}/NN^* 的结果是 10^{-11} 左右。这并不是一个太高的分布，对该浓度到底是否足以让潜像能够得以形成而感到疑惑，似乎是合情合理的。实际上，这个浓度实在是太小了。但是，研究业已表明，卤化银粒子表面具 62

有净的负电荷，该负电荷由大量位于几十个纳米厚的表面内的间隙银离子所平衡。由于卤化物粒子是如此之小，所以表面对体积有一个大的比率，因此银粒中间隙银离子的总体分布远远高于上面给出的数值，这个数值可用到表面相对较小的大晶体上。表面缺陷集结也意味着其扩散距离相对较短。这些因素对于过程的总体效率是重要的，其使实用的摄影技术成为可能。

2.7　光色玻璃(光致变色玻璃)

就像感光乳胶一样，光色玻璃(光致变色玻璃)是另一种对光敏感的材料。尽管已经制备出了许多类型的光色玻璃，但最为人们熟知的还是那些在高强度可见光或紫外光条件下变暗，而在光强度降低时恢复透明的光色玻璃。这种玻璃广泛用于太阳镜、汽车遮阳篷顶以及建筑方面。

光色玻璃在强光下变暗的机制与照相过程相类似。光色玻璃是一类复杂的材料，通常含有卤化银作为光敏介质。当作这种用途的玻璃一般是含有0.2%(质量分数)的溴化银或氯化银的铝硼硅酸盐(耐热玻璃 Pyrex 型)。此外，还加入少量的氯化铜。当最初制备玻璃时，将其快速冷却。在这样的条件下，卤化银或卤化铜以溶解的方式保留在基质中，所制得的玻璃是透明的，不表现出任何光致变色行为(图2.6a和b)。在仔细控制的温度和时间条件下加热，将该材料转变成光致变色状态，例如可以是首先在550 ℃加热30 min，接着在650 ℃保温30 min。热处理的选择为的是使玻璃基质中的卤化物产生结晶(图2.6c)。必须注意确保结晶不要变得太大，不要团聚。合适的尺度是直径在10 nm左右，单个晶粒之间应该分开大约100 nm。这些结晶在均匀的玻璃基质中形成体缺陷。

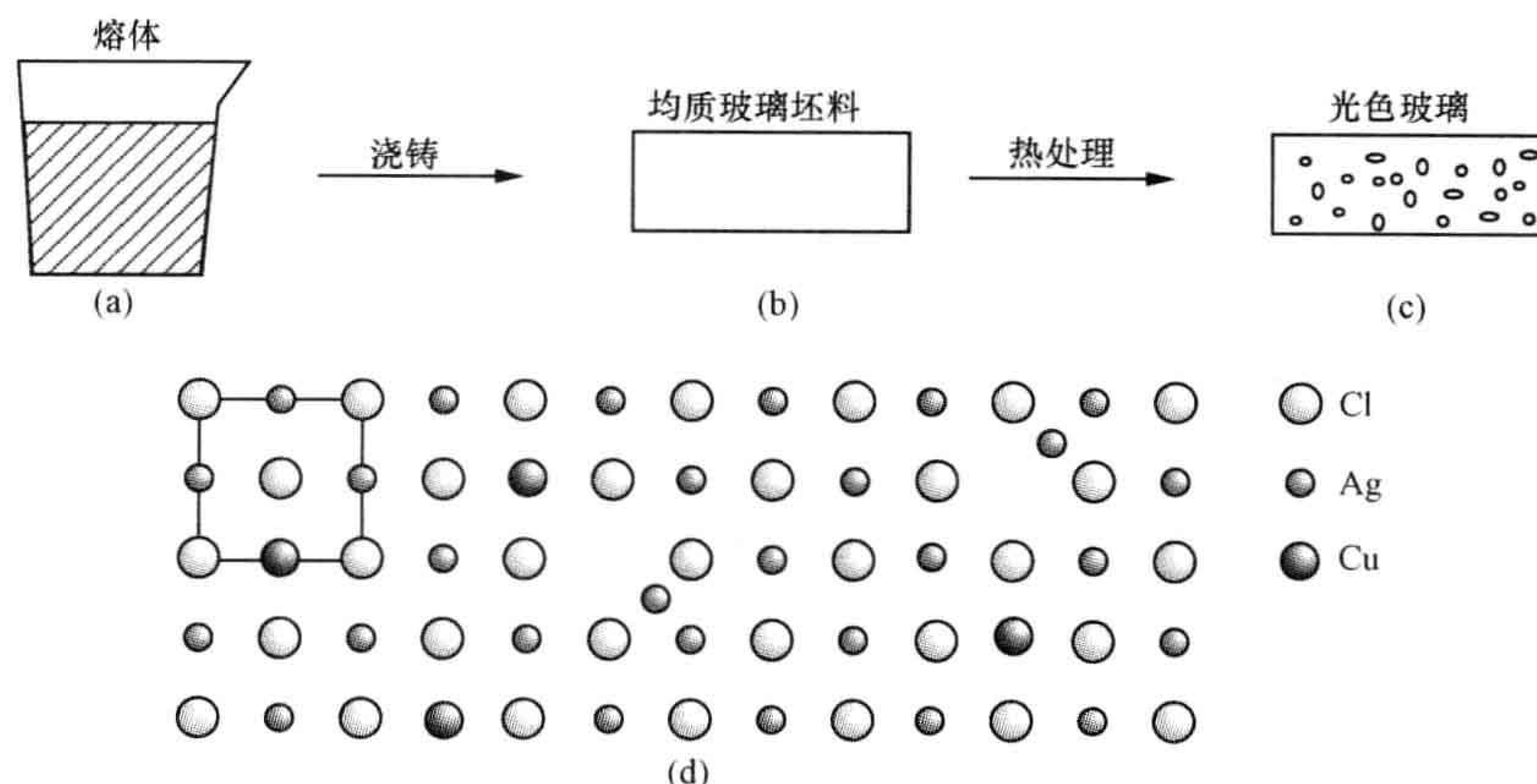
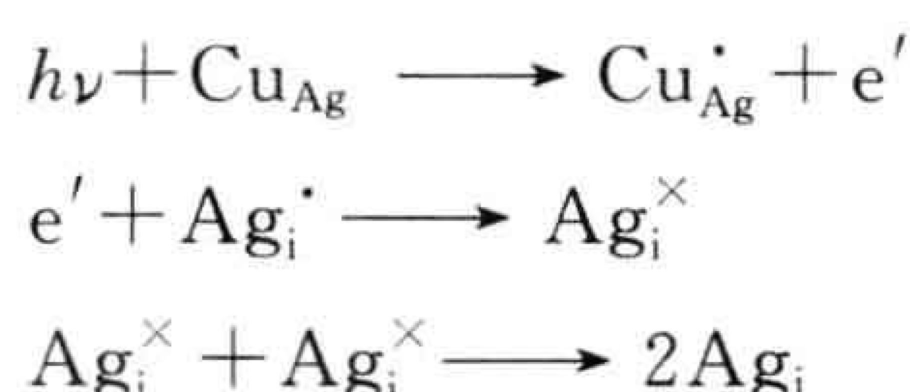


图2.6　光色玻璃

(a) 含有溶解态 CuCl 和 AgCl 的玻璃熔体；(b) 熔体浇铸成为均质玻璃坯料；(c) 在坯料中热处理析出晶粒(这里的晶粒尺寸被放大许多)；(d) 含有铜杂质和 Frenkel 缺陷的氯化钠型结构的 AgCl。

铜处于一价并作为杂质结合到卤化银晶体中，这是一个重要的过程。因为Cu^+有着与Ag^+同样的化合价，一些Cu^+会置换AgX晶体中的Ag^+而形成稀薄固溶体$Cu_xAg_{1-x}X$(图2.6d)。该材料中的缺陷是置换式点缺陷Cu_{Ag}和正离子Frenkel缺陷。这些晶粒在完全没有光线的情况析出，析出晶粒后得到的玻璃坯料看起来是清澈的，因为卤化银粒子小到了不会使光发生散射的程度。

光线的影响引起的变化类似于照相感光乳胶中发生的情形。光子使得电子得以释放，释放出来的电子被作为Frenkel缺陷而存在的间隙银离子所捕获，形成电中性的银原子。与照相过程不同，电子是从Cu^+离子释放出来的，释放了电子的Cu^+离子转变为Cu^{2+}离子($Cu_{Ag}^{\bullet}$)，其过程为



$$h\nu + Cu_{Ag} \longrightarrow Cu_{Ag}^{\bullet} + e'$$

$$e' + Ag_i^{\bullet} \longrightarrow Ag_i^{\times}$$

$$Ag_i^{\times} + Ag_i^{\times} \longrightarrow 2Ag_i$$

这一过程继续进行，直到产生小的金属银微粒。正是这些金属银的团簇吸收了射到玻璃上的光线。金属银微粒的吸收特性相当严格地取决于其尺寸和形状。光色玻璃的生产需要仔细地控制，以便形成各种形状和尺寸的金属银微粒，来确保玻璃能够均匀地变暗。

在照相的感光乳胶中，光作用释放电子时产生的卤化物原子可以扩散离开金属银粒子，或者与感光乳胶进行反应，此过程是不可逆的。光色材料中的铜离子依然被捕获在靠近金属银粒子的附近。这意味着光线切断时金属银粒子能够将电子释放给Cu^{2+}离子，重新形成Cu^+离子并使得整个过程得以可逆。这一脱色过程是变暗过程的逆转。实际上，正常环境下的暗化反应和脱色反应是同时发生的，两者处于动态平衡。当入射光的量比较高时，光色玻璃中就会出现大量的金属银微粒，因而引起高度变暗。在光强度较低时，出现的金属银粒子数减少，玻璃又重新变得清澈了。

光致变色性能的关键取决于两种点缺陷与光的相互作用：卤化银中的Frenkel缺陷协同卤化银基质中的置换Cu^+掺杂点缺陷。正是这两种缺陷一道构成了光敏相。

商用材料需要结合反应快速进行。如果变暗过程太慢，或者变暗后的褪色过程太慢，材料都将是不可用的。要保证合适的反应动力学以及过程的可逆性，卤化铜是必不可少的。 64

2.8 晶体中的反占位缺陷平衡

反占位缺陷平衡可以按照与其他点缺陷平衡的同样方法进行处理。对于由A

原子占据 B 原子位置 A_B 和 B 原子占据 A 原子位置 B_A 所组成的反占位缺陷，其互补对的产生可写成



$$\text{null} \rightleftharpoons A_B + B_A$$

缺陷数量与形成自由能之间的关系可按照上面那些例子中同样的方式来获得。

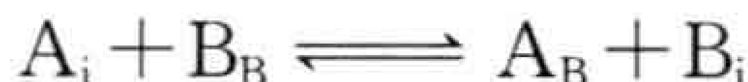
反占位缺陷可在晶体生长的过程中产生，当正在生长的表面发生原子错置时就会出现这一情形。还有一种情况就是通过内部机制产生，这需要提供足够的能量来促成原子的运动。例如，反占位缺陷可以借助于中间形成 Frenkel 缺陷而生成，其产生方式如下：

1. 在 A 原子的亚晶格上形成 Frenkel 缺陷：



$$\text{null} \rightleftharpoons A_i + V_A$$

2. 间隙 A_i 原子与正确位置上的 B 原子 B_B 进行交换：



$$A_i + B_B \rightleftharpoons A_B + B_i$$

3. 间隙 B_i 原子可消除空位而形成 B 原子反占位缺陷：



$$B_i + V_A \rightleftharpoons B_A$$

4. 将上述 3 个方程相加，其结果为



$$\text{null} \rightleftharpoons A_B + B_A$$

根据间隙 B 原子的形成，也可写出同样的方程：

1. 在 B 原子的亚晶格上形成 Frenkel 缺陷：



$$\text{null} \rightleftharpoons B_i + V_B$$

65

2. 间隙 B_i 原子与正确位置上的 A 原子 A_A 进行交换：



$$B_i + A_A \rightleftharpoons B_A + A_i$$

3. 间隙 A_i 原子可消除空位而形成 A 原子反占位缺陷：



$$A_i + V_B \rightleftharpoons A_B$$

4. 将上述 3 个方程相加，其结果仍然是



$$\text{null} \rightleftharpoons A_B + B_A$$

相对于原子的直接交换，这些间接的机制可以在能量方面更为可取。

2.9 本征缺陷：研究趋势和进一步的考虑

在所有高于 0 K 的温度下，Schottky 点缺陷、Frenkel 点缺陷和反占位点缺陷都以热力学平衡状态存在，不可能通过退火或者其他热处理办法来将其消除。遗憾的是，也无法仅仅通过晶体结构知识来预测哪一种缺陷会在晶体中出现。但我们可以说，在相当程度上密排的化合物，比如那些具有氯化钠型结构的化合物，都趋于含有 Schottky 缺陷。卤化银是个重要的例外。另一方面，更开放的结构则更

多地出现的是 Frenkel 缺陷。而半导体晶体中则较易形成反占位缺陷。

尽管式(2.4)～(2.15)给出的方程都具有其效用，但在使用中会受到很多限制。在这里将这些限制汇总如下：

1. 公式仅适用于组成为 MX 的材料。讨论不同的组成，如 M_2X_3、MX_2 等，会引出不同的公式，尽管这些公式是相似的。

2. 假定晶体中只有一种缺陷。广而言之，这一假定是基于缺陷数量 n_d 与 Gibbs 形成能 ΔG 满足以下关系：

$$n_d = n_s \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

式中 n_s 是所考虑的缺陷影响到的位置数，ΔG 是缺陷形成能，R 是摩尔气体常数，T 是热力学温度(K)。根据上式的推测结果是，只有 ΔG 值较低的缺陷才会达到重要的含量。然而，这种设想经常不那么管用，因为在考虑性能时少数缺陷可以发挥重要的作用，尤其是对于半导体晶体。事实上，计算显示(参见第 2.10 节)，晶体中许多缺陷的重要分布是保持不变的。 **66**

3. 假定处理时点缺陷不发生相互作用。这个假设不是非常好，因为点缺陷的相互作用相当重要，在更一般的公式表达中可能将这种相互作用考虑进去。例如，高纯碳化硅 SiC 似乎有碳空位 $V_C^{\cdot}$ 和硅空位 V_{Si}' 的重要分布，它们相当于 Schottky 缺陷，同时伴随着大量的空位对。

4. 假定两个重要的量 ΔH 和 ΔS 与温度无关。这常常是一个相当好的近似，但被完全忽略的振动熵在高温条件下会变得越来越重要。随着温度的升高，这些因素的影响能够引起存在的主要缺陷类型发生改变。靠近转变温度时，会出现两种缺陷类型之间的综合平衡。

在后面章节所描述的成熟的缺陷计算理论中，大大排除了这些限制条件。这种计算方法也可包含更完善的位置排除规则，其中缺陷既可集结成为缺陷簇，也可保持相互分离。不过，引用的公式对于探讨缺陷在固体中的作用是一个非常好的出发点，当缺陷浓度小以及温度不太高的情况下确实有良好的适用。

2.10 缺陷能的计算

2.10.1 缺陷计算

通过实验来测定点缺陷的形成能和迁移能是困难的。而且，像什么机制对缺陷(比如反占位缺陷)形成更为有利这样一些问题，是不易由实验来解决的。在 20 世纪下半叶，日益增加的计算机应用在解决这类问题方面显示出越来越重要的作用。这种方法最初被研发用于 Los Alamos 研究所核裂变研究的部分工作。但人

们得出的结论是，探测中子扩散的实验实在太困难而难以开展，而描述过程的数学方程并不能解析出有意义的结果。为了解决这些问题，由 Metropolis 和 Ulam 发展了计算中子扩散的所谓 Monte Carlo(蒙特卡洛)法，在该方法中粒子的运动基本由随机数产生决定。这种方法目前仍然是一种普遍运用的计算工具，其中的初始构造通过一系列随机选择来确定。关于缺陷研究的第二次发展是开始研究荷能粒子与固体发生碰撞而产生的缺陷。初始冲击碰撞使得一个原子发生移位，然后以级联反应的方式碰撞而使其他原子依次发生移位。这些发表于 1960 年的计算研究，最终演变为分子动力学研究。

67

从这些早期的源头工作出发，借助于计算机的研究已经发展成为认识固体缺陷的尖端手段。常规研究使用的主要方法有两个，即原子模拟和量子力学。在原子模拟过程中，固体性质是运用经典静电学等理论来进行计算的，这些理论应用于原子的排列。另一方面，通过量子力学来计算固体的性质，这在本质上需涉及求解材料中电子的 Schrödinger(薛定谔)方程。

在原子模拟方法中，关键是需要一个函数来表征原子之间的相互作用。这些原子间的作用势要么是经验数据，要不然就是由量子力学计算出来的。阐明了必要的原子间作用势后，就可依据化学和物理的观点来着手探讨其过程，比如说空位的形成。最后，挑选出问题的解决方案。原则上最简单的方式是探求含有缺陷的静态结构能量的最小化。更复杂的方法是运用关于固体中所有原子的运动方程，结合原子间的作用力去计算固体随时间和温度的演变方式。这种分子动力学方法被广泛用来研究离子导体中的扩散。第三种方法也牵涉到模拟，它从 Monte Carlo 法的随机构造开始，然后计算原子的小移位效应。那些在能量上不利的新构造得以排除，直至留下最终对所考虑条件来说为最优的构造。

除了首先要解出研究系统的 Schrödinger 方程外，量子力学方法遵循了类似的途径。最为成功和广泛使用的方法是密度泛函理论(density functional theory)。发展出能够用作计算机输入的可行性模型，再次成为问题的关键点所在。在该过程中，能量最小化、分子动力学和 Monte Carlo 法全都可以应用。

有两种其他的方法可以使用计算机得到固体缺陷的有关数据，通常是从原子模拟或者量子力学基础来着手。统计方法在小型计算机上有很好的研究，这些统计方法可以应用到随机行走的产生，讨论固体中或表面上的缺陷扩散。同样地，缺陷状态的产生可进行直观形象的描述，以更好地理解原子运动过程。这些状态包括通过扩散产生的原子团聚、缺陷的超晶格排列，或者由于辐照损伤形成的缺陷，等等。

目前的常规计算使用了各种各样的程序，其中许多程序都可以免费获取。特别是，可以将缺陷的电荷包括进去，因而现在容易得到形成能、相互作用方式以及

两种缺陷的相对重要性等数据信息，如一个荷电间隙原子的作用与一个电中性间隙原子的作用孰重孰轻。类似地，计算不限于本征缺陷，掺杂固体或不纯固体中的缺陷形成能同样是可以计算的。的确，这后两方面是缺陷计算中最有价值的。 **68**

以下章节的目的不是去描述计算，而是给出方法的基本思想，尤其是原子模拟的思想，因为量子力学实质上保留了大量的数学问题，往往不能用直观的方式进行描写。首先要对缺陷相互作用能的简单估算。

2.10.2　点缺陷的相互作用

晶体中的缺陷能够负载有效电荷，由于这个原因，预计缺陷会在相互之间发生强烈的作用。对这些能量项的近似大小进行简单的估计是容易做到的。

经典的静电学理论给出了两个电荷的相互作用能 E_e[有时表达为分开它们所需做的功或者是 Coulomb(库仑)力]为

$$E_e = \frac{(-e)(+e)}{4\pi\varepsilon_0 r} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

式中电荷的大小为$\pm e$，因此会相互吸引；r 是电荷的分隔距离；ε_0 是真空介电常数。在这一公式中，分隔无穷远的一对电荷之间的相互作用能为零，并且随着分隔距离的减小而降低，所以负能表示一对稳定的电荷。当然，真空中的正负电荷会通过相互吸引相碰而湮灭，除非是在电荷离得较近而反作用力成为重要作用的情况下。

如果将这个公式应用于晶体中的缺陷，并再假定缺陷负载相反的电荷，以致它们相互吸引，那么能量项将大致等于缺陷对(defect pair)的形成焓 ΔH_p。缺陷之间最靠近的分隔距离通常相当于两个相邻晶格阵点位置的间距。

为考虑能修正相互作用能的晶体结构本身，作为一级近似可以假定晶体中的吸引力被“消减”一个等于其相对介电常数的量。因而修正后的公式为

$$E_e \approx \Delta H_p \approx \frac{(Z_1 e)(-Z_2 e)}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r} \tag{2.16}$$

式中 ΔH_p是缺陷的相互作用焓，Z_1和$-Z_2$是缺陷的有效电荷，ε_r是晶体的静态相对介电常数，其他符号意义同前。

由于这一理论的简单性，它在指明缺陷是否可能发生缔结方面也是足够好的。作为例子，考虑具有氯化钠型结构的单价金属 MX 晶体中由正、负离子空位组成的 **69** Schottky 缺陷。这些空位将具有$+e$ 和$-e$ 的有效电荷。当相互靠得最近时其相互作用达到最大，这种情况也就是缺陷占据晶体中的邻近位置。这些位置的分隔距离大约为 3×10^{-10} m。氯化钠型结构晶体的相对介电常数近似值为 10。代入这些值得出相互作用能的值，其为吸引作用：

$$\Delta h_p \approx -7.69\times10^{-20}\ \text{J}$$

这是一对空位的值。将 Avogadro(阿伏加德罗)常数 N_A乘以 Δh_p，即得到对应的

摩尔量

$$\Delta H_p \approx -46.3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

该值与 Schottky 缺陷的形成能大小相似，因而可以预期会有一个合适的空位比例结合成空位对。

利用上述由 Boltzmann 定律计算得出的近似相互作用能，可以估测晶体中结合的缺陷分数。这为两个能态之间的缺陷量分配提供了数据。当能态之间的能量差为 ΔE 时，较高能态上分布的缺陷分数 f 即为

$$f = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数，T 为热力学温度(K)。利用上面的例子，结合态和非结合态的能量分隔为 7.69×10^{-20} J，在 1000 K 温度下 f 的值将会是 0.0038。可见，在这个例子中，较高的能态对应着单个的空位。也就是说，1000 K 下大多数空位缺陷都会结合成为空位对。

尽管这种对缺陷之间的相互作用能的估计过于简单化，但它说明了相当数量的缺陷可能会缔结在一起，而不是保持为孤立的"点缺陷"，当然，前提是缺陷能够在晶体中扩散。根据实验来确定晶体中存在点缺陷的绝对数量是困难的，而根据实验来确定结合而非单独存在的缺陷百分率则加倍困难。在这两个方面，理论计算都能够做出成果。

如同上面实例的说明，运用经典理论特别是静电学的计算，描述起来是相对容易的。然而，原子尺度上的问题用量子力学可得到最好的描述。当电子性质是主导性的重要指标时，量子理论计算虽更为困难，但同时也是首选工具。这两种方法将在下面的章节中阐述。

70

2.10.3　原子模拟

原子模拟是前面章节中勾勒出的过简方法的严格应用。固体的性质可运用像经典静电学这样的理论来进行计算。经典的静电学是用于原子排列而不是电子排列的，电子是量子力学方法的焦点。而且，原子常常被当作点电荷来表征。开始，固体中的原子位置是确定的。位置确定的原子越多，固体就会越接近于宏观规模的晶体，而需要获得响应的计算次数则会越大。在实践中，原子数量和计算资源之间的平衡总是不能保持。为此，原子之间的相互作用能进行代数表达，一般是作为原子位置的函数。普遍地说，通过这些知识，可以得出原子聚集的整个能量。所以，原子发生移位，新的能量得以计算。系统的优选状态是能量最低的状态。对完整晶体的能量和含有缺陷晶体的能量两者进行比较，可估算出缺陷的形成能。计算牵涉到两个名义热力学状态，一是体积恒定，在恒定的体积内晶胞是固定的；二是压力恒定，在恒定的压力下允许计算时有晶胞尺寸的变化。

这些计算需要的时间少于量子力学计算所需时间，更重要的是，这些计算可以适用于大得多的原子聚集体。这意味着许多问题可以利用原子模拟来解决，这些问题（到本书写作之时）还不能用量子理论进行处理。尽管方法在原理上是简单的，但用于原子模拟研究的时新程序需要作者有巨大的技巧，而且其中包含了精密的运算法则，这些方能使计算切实可行。但是，原子模拟的最终精确度，还要取决于选择的原子间势对实际原子间相互作用表征的好坏程度。

因此，原子模拟最为关键的方面就是用代数函数来表达原子之间的相互作用。当共价键为重要的结合方式时，表达式就应该用其中一部分包含相互作用如何随键角而变化的细节，以此仿效定向的共价键。在原子模拟用于预测固体内部或固体表面的原子簇位置的场合，必须将原子簇内原子之间的相互作用以及固体内部原子之间的相互作用全部包括进去。

结果表明，如果仅仅根据原子对之间的相互作用来表达，则固体的性质通常都可以建立有效的模型。由此而来的作用势表达叫作原子对势。原子对势的量值和表达形式随选择的系统而改变，金属系统需要一套与半导体或由 van der Waals（范德瓦尔斯）力结合的分子有别的作用势表达。为对此进行举例说明，下面结合离子化合物来考虑使用的方法，离子化合物是用以计算完整晶体的性质以及这些材料中的缺陷形成能的典型物质。

在离子晶体材料中，离子通过长程静电力（库仑力）而发生相互作用，如同前面章节所述。现在需要算出整个固体中这些相互作用的总和，而不是上面使用的简单表达。离子晶体的静电能 E_e 由下式给出： 71

$$E_e = \frac{1}{2}\left(\sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{Z_i e Z_j e}{(4\pi\varepsilon_0)(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)}\right) \tag{2.17}$$

式中 $Z_i e$ 和 $Z_j e$ 分别是 i 离子和 j 离子上的电荷，离子的分隔距离由位置矢量 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_j$ 之间的绝对差值给出，常数 ε_0 是自由空间的介电常数。求和是对晶体中所有的 n 个离子，不包括相同原子之间的相互作用，也就是说，i 绝不会等于 j。注意到整个相互作用是由 i 的离子对和 j 的离子对之间的相互作用的总和所组成。需要使用因子 1/2 是由于总和中每个离子对的相互作用为重复计数，不再需要固体的相对介电常数来消减作用力。

这一表达的形式显示，能量随着离子分隔距离的减小而不断减少（图 2.7）。当然，还发现正离子与负离子之间的（负的）相互作用处于支配地位，正是这样，固体得以结合在一起，并且提供了净的内聚能。如果具有相同电荷的离子之间的排斥占优势，固体就不会稳定。用正常化学价的电荷加在离子上，碱金属为 1＋，碱土金属为 2＋，硫族元素为 2－，卤族元素为 1－，得到了十分满意的结果。该静电项占到固体能量的 80％左右。

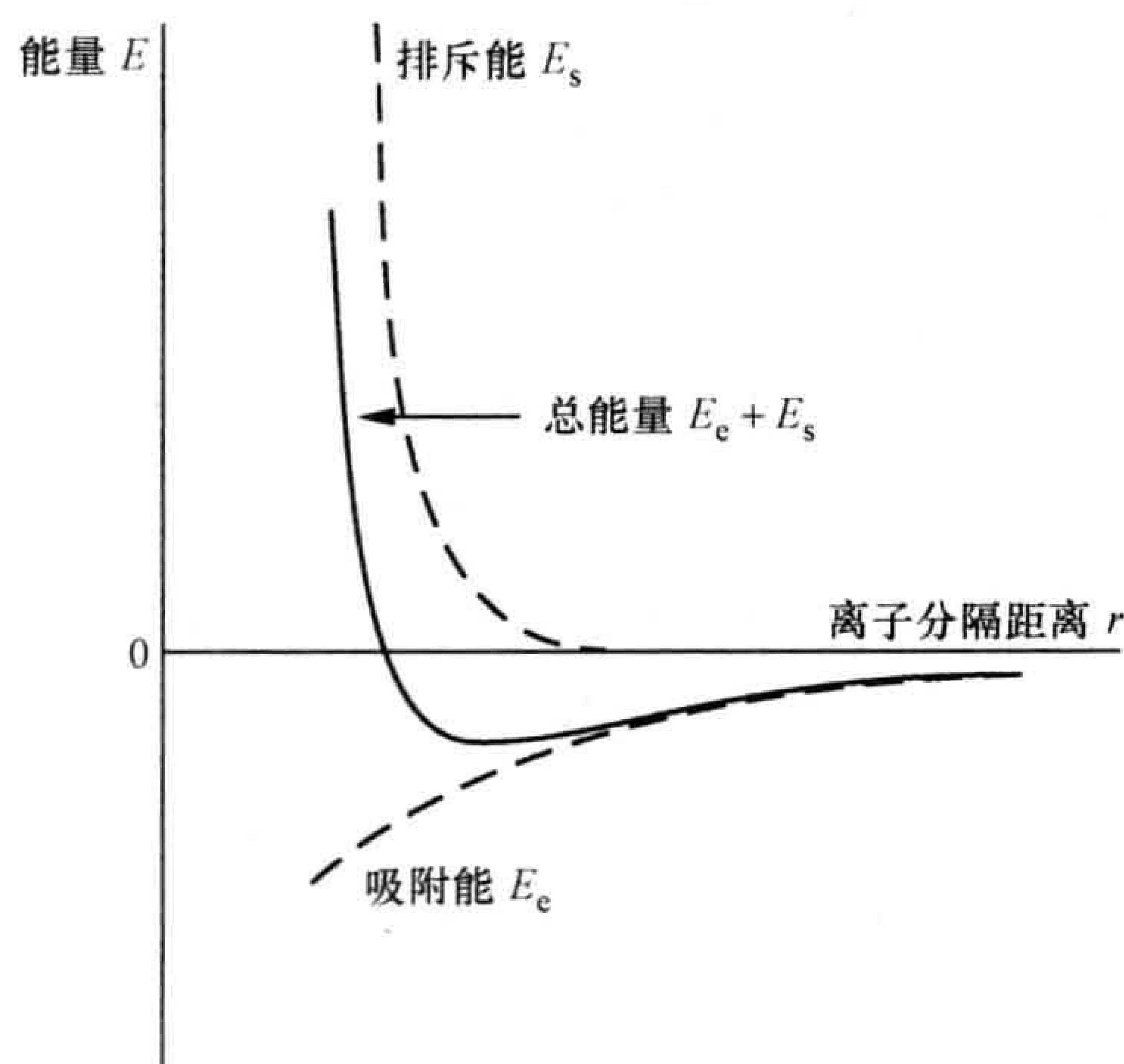


图 2.7　固体中离子之间的相互作用

相反电荷的离子会不断接近，要抵制这种趋势，就必须增加一个仅在短程范围内才发挥重要作用的排斥能项。固体中产生的另一个短程力是电子轨道之间的弱的 van der Waals 引力。有许多同时考虑了这两个因素的短程势表达。一个普遍使用的表达就是 Buckingham 势（伯金汉姆势）：

72

$$E_s = \frac{1}{2}\sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\left(A\exp\left[\frac{-|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}{\rho}\right]-\frac{C}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|^6}\right) \tag{2.18}$$

式中 A、ρ 和 C 是可调参量，离子的分隔距离由位置矢量 $\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{r}_j$ 之间的绝对差值给出。总和是基于晶体中所有的 n 个离子，不包括相同原子之间的相互作用，即 i 绝不会与 j 相等。注意到整个相互作用仍是 i 的离子对和 j 的离子对之间的相互作用的总和。使用 1/2 这个因子是由于总和中每个离子对的相互作用计算了两次。短程力的产生是为了抵抗长程作用（图 2.7）。

第一项（指数项）代表原子中电子轨道之间的排斥作用。可以看到，第二项的符号与第一项的相反，因而其表示吸引，即靠近在一起的原子的电子轨道之间的 van der Waals 弱相互作用。可调参量有时可用量子力学来计算，但这些参量在其他系统中是通过比较测到的晶体物理性能（相对介电常数、弹性模量，等等）与用可变参数计算出来的数据而得出的经验值，直至获得最佳吻合。相应于 SrO-$SrTiO_3$ 系统中相的稳定性计算，由这种方式得到的一些参量见表 2.3。

固体的总能量为

$$E_{total}=E_e+E_s$$

长程力和短程力之间的平衡会导致一个相对较浅的最小值，其最低点对应于稳定固体的能量（图 2.7）。

表 2.3 用于 $SrTiO_3$ 系统的 Buckingham 方程的参量

离子对	A/eV[a]	$\rho/Å$	$C/(eV \cdot Å^{-6})$
Sr^{2+}-O^{2-}	682.172	0.39450	—
Ti^{4-}-O^{2-}	2179.122	0.30384	8.986
O^{2-}-O^{2-}	9547.960	0.29120	32.00

[a] 数值取自：M. A. McCoy, R. W. Grimes and W. E. Lee, *Philos. Mag.*, **75**, 833—846 (1997)。

2.10.4 壳模型

已经发现，只用上面描述的 E_e 和 E_s 两项来计算，则结果与实验数据远不能一致，难以令人满意。与实验观测的偏离，常常可以归因于忽略了固体中离子的极化。离子的极化是对原子核周围电子云在电场中发生变形的度量。

运用壳模型，可以将电极化作用包含在模拟程序中。在这一形式中，离子的核心考虑成质量集中点，并且负荷了 $z|e|$ 的电量。它为无质量的壳所包围，壳上带有的电荷为 $z|e|$，其中 $|e|$ 是电子的荷电量（没有符号的电荷大小）（图 2.8a）。壳上的电荷与核上的电荷两者总量（$Z+z$）等于离子的荷电量。注意到模型还未与电子的行为发生关联，而只是涉及原子。现在原子由两个组分表示，一个带有一定量电荷的点状核心，外面包围着一个带有一定量电荷的无质量壳，用其模拟原子核周围的电子密度。如果将离子视为无极性，则所有驻于核上和壳上的电荷都以核为中心作分布。因此，可将小的 Si^{4+} 离子看作无极性而分布在核上的电荷为 $+4e$、壳上的电荷为 0，所以有 $Z=+4$ 以及 $z=0$。一般认为负离子和大的正离子是可极化的，例如，氧离子分配的核电荷为 $+0.9e$ 而壳电荷为 $-2.9e$，因而 $Z=+0.9$、$z=-2.9$。

73

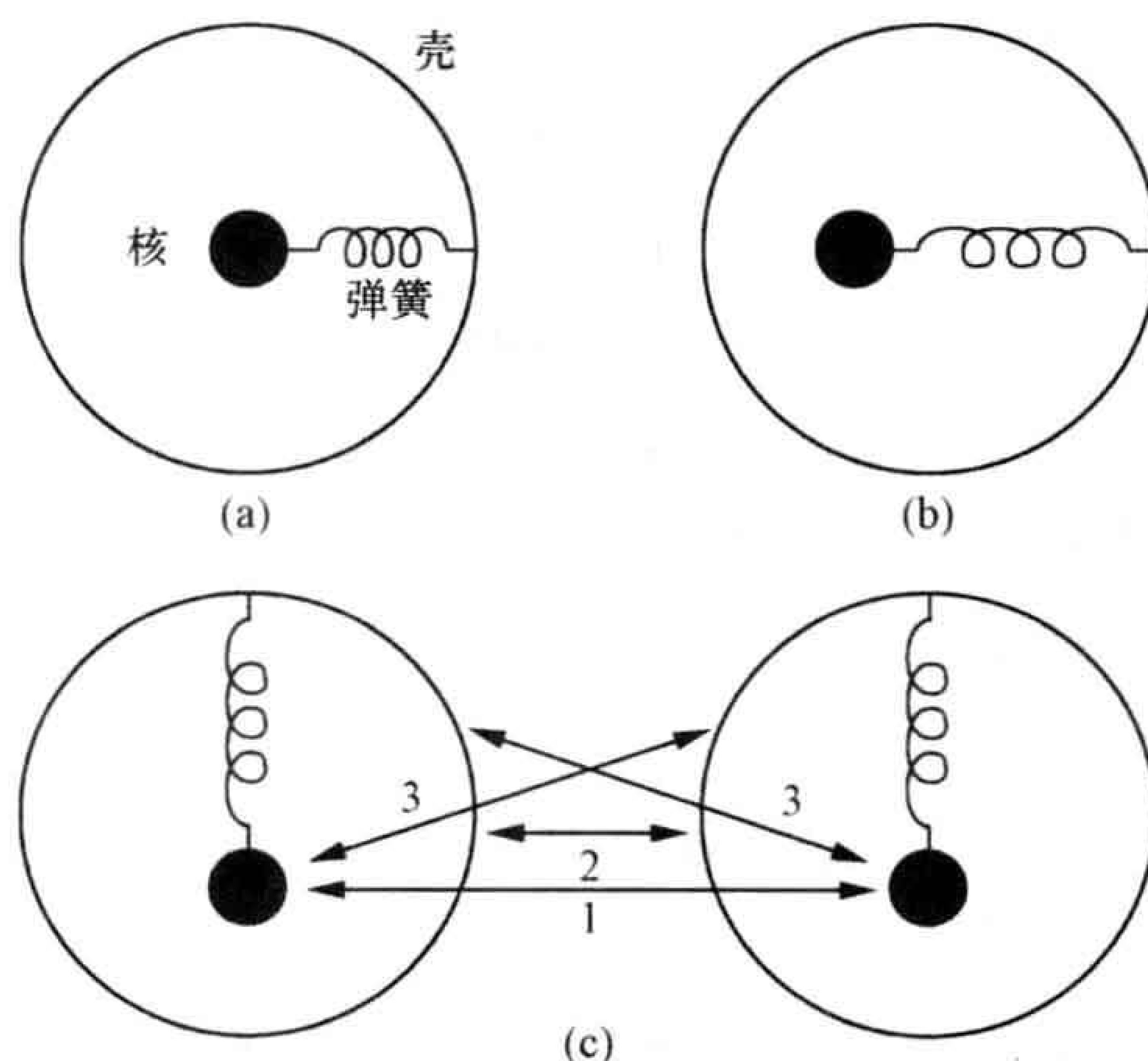


图 2.8 离子极化的壳模型

（a）未极化的离子（壳没有发生位移）；（b）极化了的离子（壳发生了位移）；（c）相互作用：1，核-核；2，壳-壳；3，核-壳。

核与壳通过“弹簧”连接在一起。当离子产生极化时，壳对于核发生位移，因此

74 壳的中心不再与核重合(图 2.8b)。假定弹簧遵守 Hooke 定律，弹力常数为 k。(这样的弹簧也称为谐振弹簧，因为将这种弹簧悬挂的块体移位后再放开，就会发生简谐振动。)因而离子的极化率为 $z^2/4\pi k\varepsilon_0$(自由离子)，其中 ε_0 是自由空间的介电常数。由于壳相对于核的位移而产生的势能 E_{sp}，可通过伸展弹簧的势能的经典方程给出：

$$E_{sp} = \frac{1}{2}k\delta r_i^2$$

式中 δr_i 是离子 i 上的弹簧发生的伸展量，亦即离子 i 的壳中心和核中心之间的距离。注意，通常是核和壳两者都会在周围其他离子的作用下发生位移(只是两者发生的位移量不同)。

单对相互作用现在各被 4 对相互作用所替代：离子 i 的核-离子 j 的核，离子 i 的壳-离子 j 的壳，离子 i 的壳-离子 j 的核，以及离子 i 的核-离子 j 的壳(图 2.8c)。式(2.17)因而写成

$$E_e = \frac{1}{2}\left(\sum_i^n\sum_{i\neq j}^n \frac{Z_i|e|Z_j|e|}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_{ci}-\boldsymbol{r}_{cj}|} + \sum_i^n\sum_{i\neq j}^n \frac{z_i|e|z_j|e|}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_{si}-\boldsymbol{r}_{sj}|} + \sum_i^n\sum_{i\neq j}^n \frac{z_i|e|Z_j|e|}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_{si}-\boldsymbol{r}_{cj}|} + \sum_i^n\sum_{i\neq j}^n \frac{Z_i|e|z_j|e|}{4\pi\varepsilon_0|\boldsymbol{r}_{ci}-\boldsymbol{r}_{sj}|}\right) \quad (2.19)$$

式中 $z_i|e|$ 是离子 i 的壳电荷，$Z_i|e|$ 是离子 i 的核电荷，$\boldsymbol{r}_{si}$ 是离子 i 的壳位置矢量，$\boldsymbol{r}_{ci}$ 是离子 i 的核位置矢量，对于离子 j 有类似的定义。壳之间的短程势现在发挥作用，所以式(2.18)修改为

$$E_s = \frac{1}{2}\sum_i^n\sum_{i\neq j}^n\left(A\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{r}_{si}-\boldsymbol{r}_{sj}|}{\rho}\right] - \frac{C}{|\boldsymbol{r}_{si}-\boldsymbol{r}_{sj}|^6}\right) \quad (2.20)$$

式中物理量与式(2.18)和式(2.19)相同。固体的总能则由下式给出：

$$E_{total} = E_e + E_s + E_{sp}$$

通过这一改进，模拟与可用的实验量有了良好的一致性。

壳模型可以改进以进一步考虑模拟固体的状态。特别是，可以加入依赖于角度的项。这些对于像硅酸盐那样的材料具有重要的作用，在硅酸盐中关于硅原子的四面体几何学是一个重要的约束。这些方面可以通过本章结尾列出的扩展阅读来探究。

为了计算完整晶体的性能，必须设立离子对势，离子和壳分配到晶胞中的确定

75 位置上。计算出施加在离子上的力，离子和壳在这些力的作用下移动到新的位置。然后计算出在恒定体积或者恒定压力的假设条件下新位置的能量。重复该程序直到找出最小能量的结构。虽然这是一个简单的想法，但需要大量的计算技巧来获得有效的能量最小化路线，而这些是结构模拟的可用计算代码核心。

2.10.5 缺陷形成能

缺陷形成能的计算是在完整结构的计算基础上得出的。一个缺陷，比如说一个间隙离子或一个空位，引入到结构中，缺陷周围的离子受到来自缺陷的作用力，因此会试图弛豫到能量较低的位置上。计算出弛豫，反复进行直到获得最小能量的结构。为了将计算保持在一个合理的尺度，一般采用的程序将晶体分成两个区域：区域Ⅰ和区域Ⅱ，这一方法最初由 Mott 和 Littleton 于 1938 年使用。为了提高计算的有效性，区域Ⅱ进一步细分为区域Ⅱa 和区域Ⅱb(图 2.9)。处于区域Ⅰ的离子用原子论进行处理，而处于区域Ⅱ的离子则是采用经典的连续介质理论。

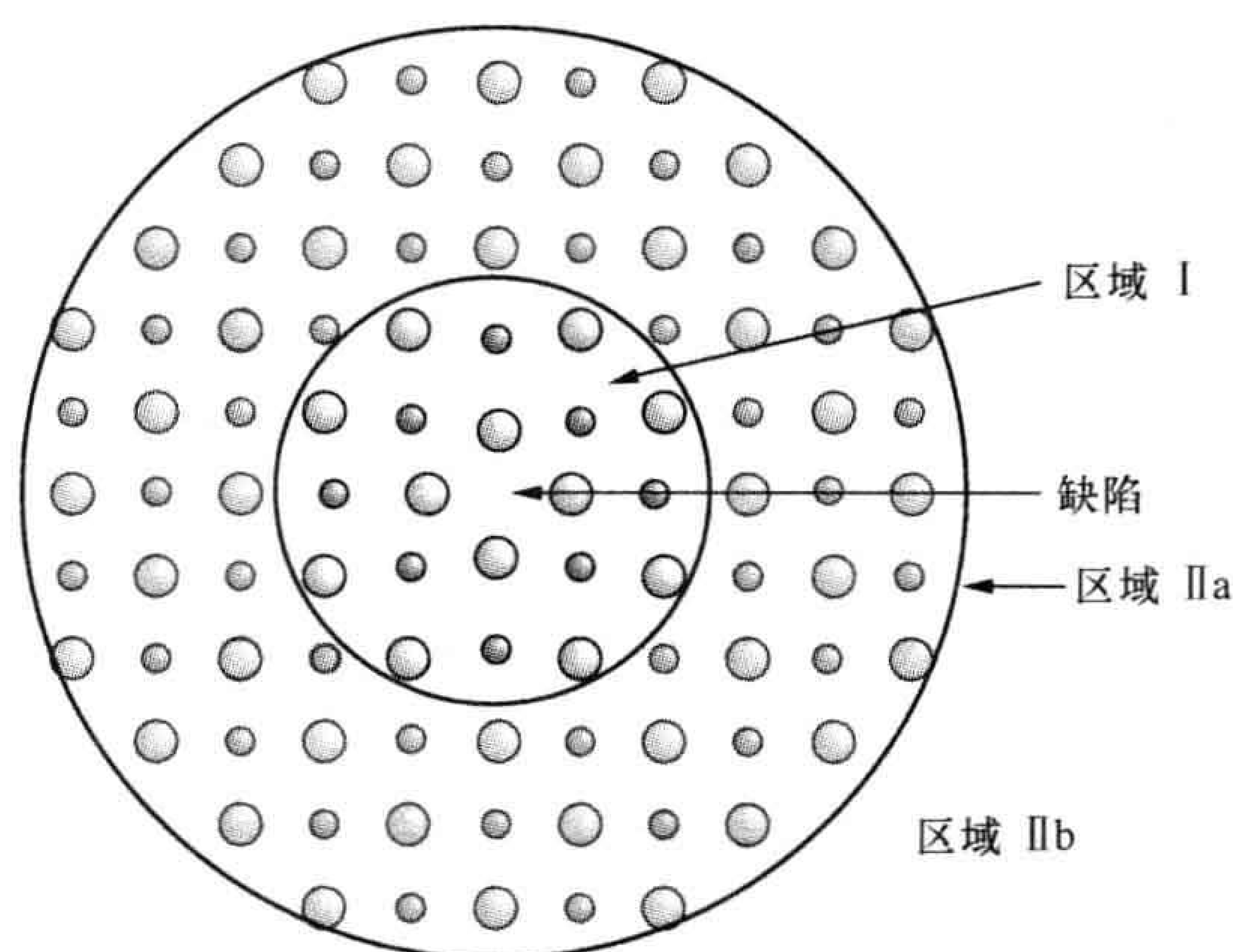


图 2.9 计算缺陷能的 Mott-Littleton 晶体基质分区法

区域Ⅰ包含了缺陷和确定的周围原子，区域Ⅱb 当成延伸到无穷大的连续介质，区域Ⅱa 是区域Ⅰ和区域Ⅱb 之间的过渡区。

在区域Ⅰ内，一般认为施加在离子上的力是大的作用力，所有离子都利用上面所述的显势而逐个产生弛豫(松弛)，这通常采取壳模型方法来处理。该程序反复进行，直至达到最小能量的结构，这实际上是作用在离子上的力为 0 的状态。计算的花费很大，选择的区域应该尽可能地小，但仍要注意能够得出可靠的结果。通常条件下，半径在 1～2 nm 左右的体积认为是足够的，其中包含了数百个离子。 76

在区域Ⅱ内，源于缺陷的作用力被认为是比较微弱的，这就使得该区域可以当作连续电介质来处理而不会有太多的精度损失。出现缺陷的结果是，该区域变为极化区，其形成方式与绝缘板存在电荷情况下的极化方式相同，其能量由经典量子理论来估算。假设缺陷上存在的电荷 q 是导致离子发生位移的原因，离子的位置用矢量 $\boldsymbol{r}$ 来定义，则各个离子的位移根据结构体极化强度 $\boldsymbol{P}$ 而表达为

$$\boldsymbol{P} = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{q}{4\pi \boldsymbol{r}}\right)$$

式中 ε 是材料的介电常数，等于($\varepsilon_r\varepsilon_0$)，其中 ε_r 是固体的相对介电常数，ε_0 是自由空间的介电常数。为简化计算，可以认为该区域的能量是离子位移的谐函数，产生的位移缘于区域Ⅰ中缺陷上的总电荷。从区域Ⅰ到区域Ⅱ的变化相当突然，为使该陡峭的变化能够平滑一些，将区域Ⅱa 作为区域Ⅱ的靠内部分。在该体积内，位移的计算采用 Mott-Littleton (1938)法，但在区域Ⅰ内与离子的相互作用总和是明确计算的。该区域的半径一般为 3 nm 的量级，其中包含了数千个离子。区域Ⅱ的剩余部分称为区域Ⅱb，它延伸至无穷大。

含有缺陷的固体的能量最小化，是依据不同的可能性弛豫。将其结果与无缺陷的完整结构进行比较，从而得出缺陷形成能的值。

2.10.6　量子力学计算

通过量子力学计算固体的性能，实质上是解组成材料的原子聚集体的 Schrödinger 方程。Schrödinger 方程基于电子的波函数，因而在量子力学理论中计算的对象是电子。遗憾的是，要精确地解出实际固体的 Schrödinger 方程是不可能的，需用到不同的近似方法才行，而且对计算的要求很高。因此过去的量子估算局限于原子数目很少的系统，以便限制近似的程度和计算的时间。随着计算机容量的增加，这些限制正在消减。

利用量子力学来计算固体的性能，最初属于固体物理的范畴，金属和半导体中的电子能级得到了很好的计算。化学上的量子力学计算往往以分子为中心。然而，由于理论的提升，考虑对象“分子”的尺度得到了增大，现在已经能够处理数百个原子的团簇了。对于化学工作，Schrödinger 方程常常重塑为 Hartree-Fock(哈特里-福克)方程的形式。对 Hartree-Fock 方程的求解，除了要用到基本常数外，无需其他数据输入，此方法叫作从头计算法(*ab initio* methods)。计算方面昂贵的从头算程序常常用半经验的 Hartree-Fock 方程来代替。方程的求解是运用基于观测所得性能而引入的近似方法。这两种方法都用来计算用于模拟的原子间势。同样地，这些方法有时还用于嵌入的团簇。这是量子力学与经典理论的结合。原子团簇的性能由 Hartree-Fock 方程来计算。将团簇构想成固体内部的镶嵌结构，通常是根据原子对势这种更近似的方式来处理。

77

运用被称之为密度泛函理论的计算方法，减少了与固体性能计算相关的内在问题。这一计算固体性能的方法也源于固体物理。在 Hartree-Fock 方程中，N 个电子需要 $3N$ 个变量来标定，以指明每个电子在空间的位置。密度泛函理论只是用一点的电子密度来代替这些，仅用 3 个变量来标定。理论的最普遍形式被 Kohn 和 Sham 称为局域密度近似(local density approximation，LDA)，其中无相互作用的电子在描述为均匀电子气(uniform electron gas)的有效势场中产生迁移。目前

密度泛函理论广泛用于许多的化学计算，包括固体的稳定性和体相性能，以及像硅、GaN 和 AgI 等材料中的缺陷形成能和结构。当下，固体的激发态还不能通过这种方式进行很好的处理。

量子力学计算本质上是数学问题，在这里不宜展开进一步的讨论。更多的信息可以通过本章结尾列出的扩展阅读来获取。

2.11 引言问题的解答

✦什么是本征缺陷？

本征缺陷是一类在晶体中处于热力学平衡的缺陷。这意味着，这些缺陷的分布不能通过任何物理或化学处理的形式来消除。表征得最好的本征缺陷有 Schottky 缺陷、Frenkel 缺陷和反占位缺陷。如果将完全没有缺陷的晶体加热到某一温度使其产生一定程度的原子运动，则将会有本征缺陷的形成。形成本征缺陷的类型取决于所有可能性的相对形成能。具有最低形成能的缺陷存在的数量将会最大。这可随着温度的变化而改变。

✦碘化锂 LiI 起搏器电池工作过程中必需的点缺陷是哪一种？ 78

碘化锂起搏器电池使用碘化锂作为电解质，将锂正极和碘负极隔开。电解质的功能是传输离子而不是电子。碘化锂通过将 Li^+ 离子从正极传输到负极来完成这一功能。这种传输之所以可能发生，是由于固体中存在着本征 Schottky 缺陷分布所带来的 Li 空位。在电池工作过程中，Li^+ 离子不断地从一个空位跳跃到另一个空位。

✦点缺陷形成能的“原子模拟”计算法是以什么为基础的？

原子模拟是评价固体性能的计算方法。将固体考虑成由原子(或离子)所构成，而电子不涉及在其中。在最简单的水平上，可认为固体的组分物种是由点电荷表征的离子而对其建立模型。因而离子之间的相互作用可通过经典静电学的公式来加以表达。用固体含有一种或更多点缺陷时的计算结果去比较完整固体的计算结果，两者之间的差别提供了关于缺陷形成能的数据。来自硬件和软件两个方面的精巧程度都在迅速提高，比如使用壳模型来描述极化，由此产生了原子模拟计算法，其计算结果与可得到的实验结果有着极佳的吻合性。当不能得到实验数据时，这样的计算经常要依赖于对许多种固体中缺陷形成能的精确估计。

问题和练习

快速测验

1. 在纯的单原子晶体中，发现的点缺陷种类数量是：

(a) 3 种；

(b) 2 种；

(c) 1 种。

2. 与金属晶体中的空位数量成比例的是：

(a) $\exp(-\Delta H/RT)$；

(b) $\exp(\Delta H/RT)$；

(c) $\exp(-\Delta H/2RT)$；

3. 纯金属中的点缺陷形成能是 1.0 eV(空位)和 1.1 eV(间隙原子)，则空位的数量：

(a) 少于间隙原子的数量；

(b) 多于间隙原子的数量；

(c) 等于间隙原子的数量。

79

4. 在化学式为 MX 的晶体中，Schottky 缺陷的数量等于：

(a) 存在的空位总数；

(b) 空位总数的两倍；

(c) 空位总数的一半。

5. 在化学式为 M_2X_3的晶体中，源于 Schottky 缺陷的正、负离子空位比率为：

(a) 1∶1；

(b) 3∶2；

(c) 2∶3。

6. 在 CaF_2晶体中形成 Frenkel 缺陷可表达为：

(a) $0 \longrightarrow V_F^{\cdot} + F_i'$；

(b) $0 \longrightarrow 2V_F^{\cdot} + F_i'$；

(c) $0 \longrightarrow 2V_F^{\cdot} + Ca_i^{2\cdot}$ 。

7. 对于 AgCl、AgBr、AgI 这三种晶体，其 Frenkel 缺陷形成焓(kJ · mol^{-1})数据分别为 140、109、58，其中间隙 Ag^+ 数量最多的化合物是：

(a) AgI；

(b) AgBr；

(c) AgCl。

8. 光色太阳镜变暗是由于形成了：

(a) 铜的微粒；

(b) 银的微粒；

(c) (Ag,Cu)微粒。

9. 模拟计算一般涉及：

(a) 原子；

(b) 电子；

(c) 原子和电子。

10. 壳模型惯常考虑的是：

(a) 原子位移；

(b) 原子振动；

(c) 原子极化。

计算和问题

1. 利用下述方程画出 ΔG 对 n_v 的关系图线：

$$\Delta G_v = n_v \Delta h_v - kT\{N\ln N - (N-n_v)\ln(N-n_v) - n_v \ln n_v\}$$

可用值为 $h_v = 1$、0.5、0.1 eV，$kT = 0.1$($k = 8.61739\times10^{-5}$ eV·K^{-1}，$T =$ 1160 K)，$N = 10^4$。 80

2. 典型金属中的缺陷形成能大约在 1×10^{-19} J 和 6×10^{-19} J 之间变化：

(a) 计算晶体中缺陷分数 n_d/N 随缺陷形成能的变化；

(b) 如果缺陷形成能为 3.5×10^{-19} J，计算缺陷分数随温度的变化。

3. 纯银的空位形成焓 ΔH_v 为 105.2 kJ·mol^{-1}：

(a) 估计 950 ℃(大约比银的熔点低 12 ℃)时的空位分数 n_v/N；

(b) 计算 950 ℃时金属银在每立方米内的空位数量，可用的结晶学数据有：棱长为 $a = 0.4086$ nm 的立方晶胞，晶胞中含有 4 个银原子；

(c) 利用银的密度 10500 kg·m^{-3} 和摩尔质量 107.87 g·mol^{-1} 进行再次计算。

4. 按照补充材料 S4 中描述的方法，推导出化学式为 MX_2 的晶体中 Schottky 缺陷数量的表达公式。

5. PbF_2 中的缺陷形成能为：负离子 Frenkel 缺陷，0.69 eV；正离子 Frenkel 缺陷，4.53 eV；Schottky 缺陷，1.96 eV(数据取自 H. Jiang *et al.*，2000)。

(a) 该系统中都有什么样的点缺陷？

(b) 在 300 K 时晶体中这些缺陷的相对数量(大约)是多少？

6. 纯溴化钾KBr具有氯化钠型结构，其在20℃下源于Schottky缺陷的正离子空位分数n_{cv}/N_c等于9.159×10^{-21}。

(a) 估算Schottky缺陷的形成焓Δh_S；

(b) 计算KBr在730℃(略低于KBr的熔点)下每立方米内的负离子空位数量；KBr为棱长$a=0.6600$ nm的立方晶胞，晶胞内含有4个KBr单元。

7. 氟化锶属于萤石型结构，其有利的缺陷类型是负离子亚晶格上的Frenkel缺陷。负离子Frenkel缺陷的形成焓估计为167.88 kJ·mol^{-1}，计算1000℃下SrF_2中每立方米内负离子Frenkel缺陷导致的间隙F^-离子和F^-离子空位的数量。晶胞为立方型，棱长为0.57996 nm，其内含有4个SrF_2单元，并假设合适间隙位置的数量为负离子位置数量的一半。

8. 写出式(2.17)对于3个位置分别为r_1、r_2、r_3而电荷分别为q_1、q_2、q_3的原子的显式表达。

9. 已经估算出NiO中Schottky缺陷的形成能为198 kJ·mol^{-1}，其氯化钠型结构的晶胞参数是0.417 nm。

(a) 计算1000℃下NiO中每立方米内Schottky缺陷的数量；

(b) 在该温度下存在多少空位?

(c) 估算NiO的密度，并由此估算每克NiO中Schottky缺陷的数量。

81

10. (a) 计算300 K下AgCl晶体中存在的间隙Ag^+离子的相对数量，假定所有数据都通过Frenkel缺陷推导得出，形成焓为2.69×10^{-19} J；

(b) 已知AgCl为氯化钠型结构，晶胞参数为$a=0.5550$ nm，计算300 K下每立方米内间隙离子的绝对数量。

11. 下表给出了氯化钠型结构的NaBr晶体中Schottky缺陷分数n_S/N在不同温度下的值，估算缺陷的形成焓。

温度/℃	缺陷分数
300	7.66×10^{-10}
400	1.73×10^{-8}
500	1.75×10^{-7}
600	1.04×10^{-6}
700	4.28×10^{-6}

参考文献

R. W. Gurney and N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **164A**, 151(1938).

H. Jiang, A. Costales, M. A. Blanes, M. Gu, R. Pandy, and J. D. Gale, *Phys. Rev.* B, **62**, 803—809(2000).

N. F. Mott and M. J. Littleton, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 485—499(1938).

C. Wagner and W. Schottky, *Zeit. Phys. Chem.*, **11B**, 163—210(1931).

扩 展 阅 读

点缺陷平衡的文献见：

D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2000.

A. M. Stoneham, *The Theory of Defects in Solids*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1985.

F. Agullo-Lopez, C. R. Catlow, and P. D. Townsend, *Point Defects in Materials*, Academic, New York, 1988.

摄影过程的介绍见：

F. C. Brown, The Photographic Process, in *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 4, *Reactivity of Solids*, N. B. Hannay, Ed., Plenum, New York, 1976, Chapter 7.

从发明者的视角对光色玻璃的介绍见：

S. D. Stookey, *Explorations in Glass*, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2000.

Monte Carlo 法的介绍见：

C. P. Robert and G. Casella, *Monte Carlo Statistical Methods*, Springer, New York, 2004.

N. Metropolis and S. Ulam, *Amer. Statistic Assoc.* **44**, 335(1949).

82

Monte Carlo 法的发展史和分子动力学模拟介绍见：

R. W. Cahn, *The Coming of Materials Science*, Pergamon/Elsevier, Oxford, United Kingdom, 2001, 465—471.

通过下述参考文献的比较，可以看到计算机模拟的发展：

C. R. A. Catlow, Computational Techniques and Simulation of Crystal Structures, in *Solid State Chemistry Techniques*, A. K. Cheetham and P. Day, Eds., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1987.

C. R. A. Catlow, Computer Modelling of Solids, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., R. B. King, Ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

C. R. A. Catlow, J. D. Gale, and R. W. Grimes, *J. Solid State Chem.*, **106**, 13—26 (1993).

在下述参考文献中,可以发现关于计算方法的资料:

Atomistic simulations: Various authors *Mat. Res. Soc. Bull.*, **21**, February (1996).

Density functional theory: Various authors *Mat. Res. Soc. Bull.*, **31**, September (2006).

密度泛函理论在表面研究中的应用见:

N. D. Lang, *Surf. Sci.*, **299/300**, 284—297(1994).

关于 Monte Carlo 法和密度泛函法的良好开端见下列网址:

Wikipedia: *http://en.wikipedia.org/wiki/Monte_Carlo_method.*

http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory.

普遍应用的原子模拟程序(GULP)见:

http://gulp.curtin.edu.au.

四篇经典性论文是:

Y. I. Frenkel, *Z. Physik*, **35**, 652—669(1926).

R. W. Gurney and N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **164A**, 151(1938).

N. F. Mott, M. J. Littleton, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 485—499(1938).

C. Wagner and W. Schottky, *Z. Phys. Chem.*, **11B**, 163—211 (1931).

第3章 扩展缺陷

✦什么是位错？

✦什么是磁畴？

✦什么缺陷在正温度系数(PTC)热敏电阻中发挥了重要的作用？

83

出于分类的原因，可将点缺陷视为零维缺陷。也可以描述具有较高维度的扩展缺陷。一维缺陷是沿线延伸的，二维缺陷是沿面延伸的，三维缺陷则是占据一定的体积。这些扩展缺陷将在本章中介绍。

3.1 位 错

位错是线缺陷(图3.1)。和点缺陷一样，位错在被实验观察到之前是一种理论假设的缺陷。借助于位错说明这样一个事实，那就是金属的实际强度一般总是远低于理论估计提出的强度。位错运动常常会引起材料的形变，形变所需能量大大少于没有位错的情况。同样的原因，如果位错运动受到阻碍或者不能发生，那么材料就会变得又硬又脆。这种脆性对于陶瓷是常态，它在很大程度上可以归因于材料内部位错运动的阻塞，而不是位错的缺乏。然而，陶瓷在高温下的变形却非常类似于金属材料在较低温度下的情形，高温下的位错运动不会受到很大的阻碍。

位错线表征晶体中的一条断层线。这意味着位错必须在晶体表面终止，或者在另外的位错处终止，否则要形成封闭环。已经发现在晶体中经常出现这种位错环。

位错的存在能够解释关于晶体生长的许多特性，如果假定生长中的晶体是完整的，则这些特性就不能得到解释。在这些情形中，位错为新生长物质的沉积提供了低能态的场所。

84

位错的大主题，尤其是关于力学性能的内容，不在本书考虑范围，本书只探讨位错的几个问题，特别是与点缺陷的交互作用。

由于位错引入的晶体结构断层是通过Burgers(伯格斯)矢量 $\boldsymbol{b}$ 来表征的(晶体方向方面的知识请参见补充材料S1)，在位错运动过程中，原子单个地在平行于 $\boldsymbol{b}$ 的方向上移动，位错本身则在垂直于位错线的方向上移动。位错能与 $\boldsymbol{b}^2$ 成正比，

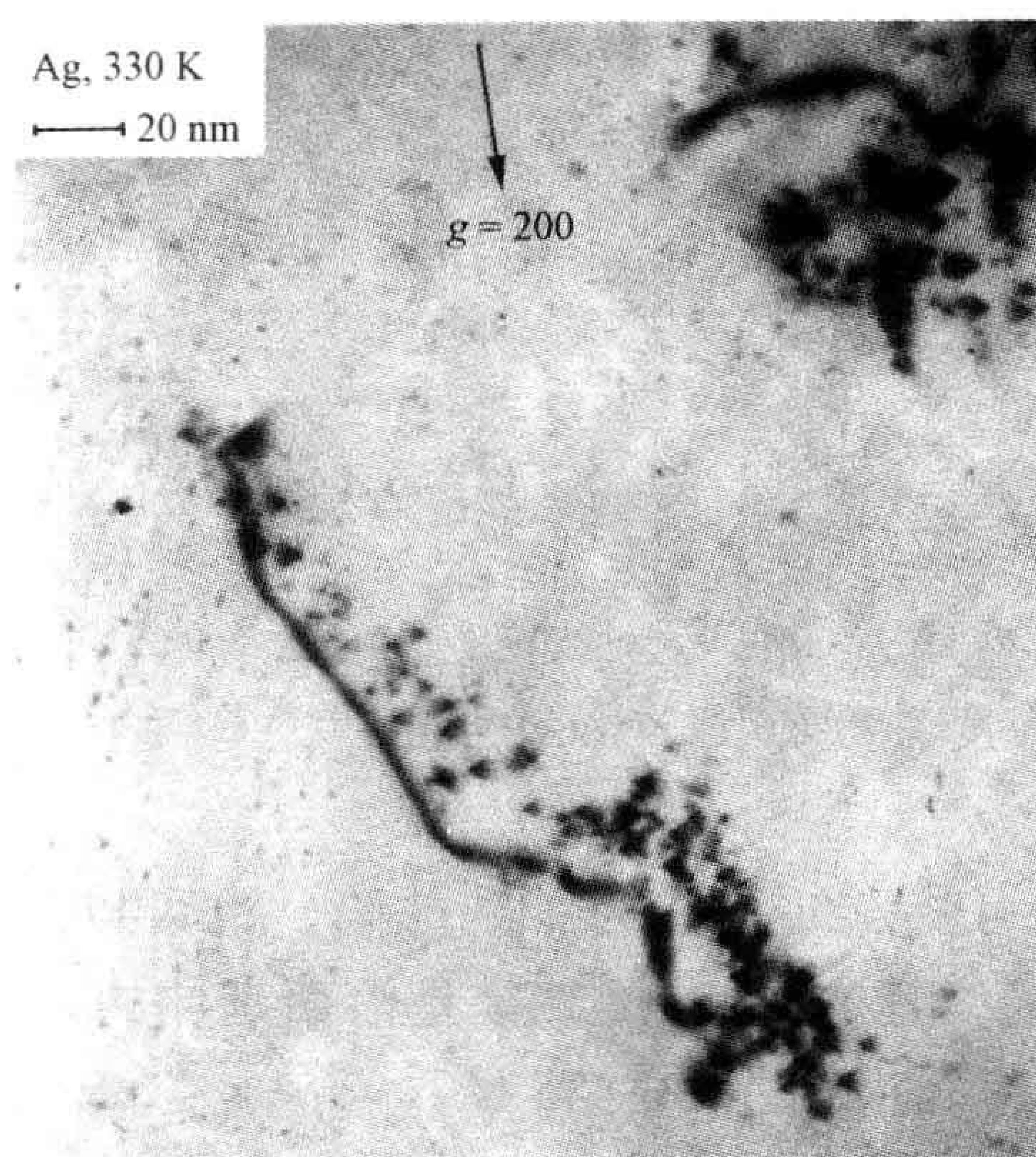


图 3.1 显示金属银中位错的电子显微照片

其中位错的构象为黑线。缀饰位错的小三角是由于点缺陷聚集而形成的堆垛层错(层错)。[源自文献 W. Sigle, M. L. Jenkins and J. L. Hutchison, *Phil. Mag. Lett.*, **57** 267 (1988). 复制经 Taylor and Francis 许可, http://www.informaworld.com]

Burgers 矢量小的位错更易形成。

位错表示完整晶体结构中的断层。在 Frenkel 缺陷和 Schottky 缺陷的情形中,缺陷形成能(形成焓)可通过无序态的熵来补偿。位错也引起系统的熵增加,但位错形成能大大高于点缺陷的形成能,因而熵项不可能完全平衡焓项,意味着位错绝不会处于与周围环境的热力学平衡之中。所以,位错是非本征缺陷,理论上讲,仔细的制备或退火能够获得无位错的材料。但实际上,这是极难做到的。纵使是结晶成晶须的物质,或者是在极仔细的条件下制备的单晶硅,都含有少量位错。

85

位错处于移位原子的包围之中,这种移位导致了周围的应变场。应变场促进了化学反应性,在靠近位错的区域晶体反应速率提高。因此,止于晶体表面的位错可以通过将晶体放置在溶剂中而得以显现。位错暴露的区域优先溶解,形成小的凹陷,称为表面蚀刻图形。同样的道理,析出物或其他缺陷往往聚集在靠近位错之处,这被叫作位错的缀饰(参见图 3.1,亦见第 3.7.3 节)。靠近位错线的断层也更利于原子运动,因而沿着位错的原子扩散通常要比通过固体的扩散快得多(参见第 5.11 节)。

位错周围的应变场意味着该位错将会与其他位错以及其他结构缺陷发生强烈的交互作用。应变场取决于位错的类型以及其宽度和其 Burgers 矢量。实际上,

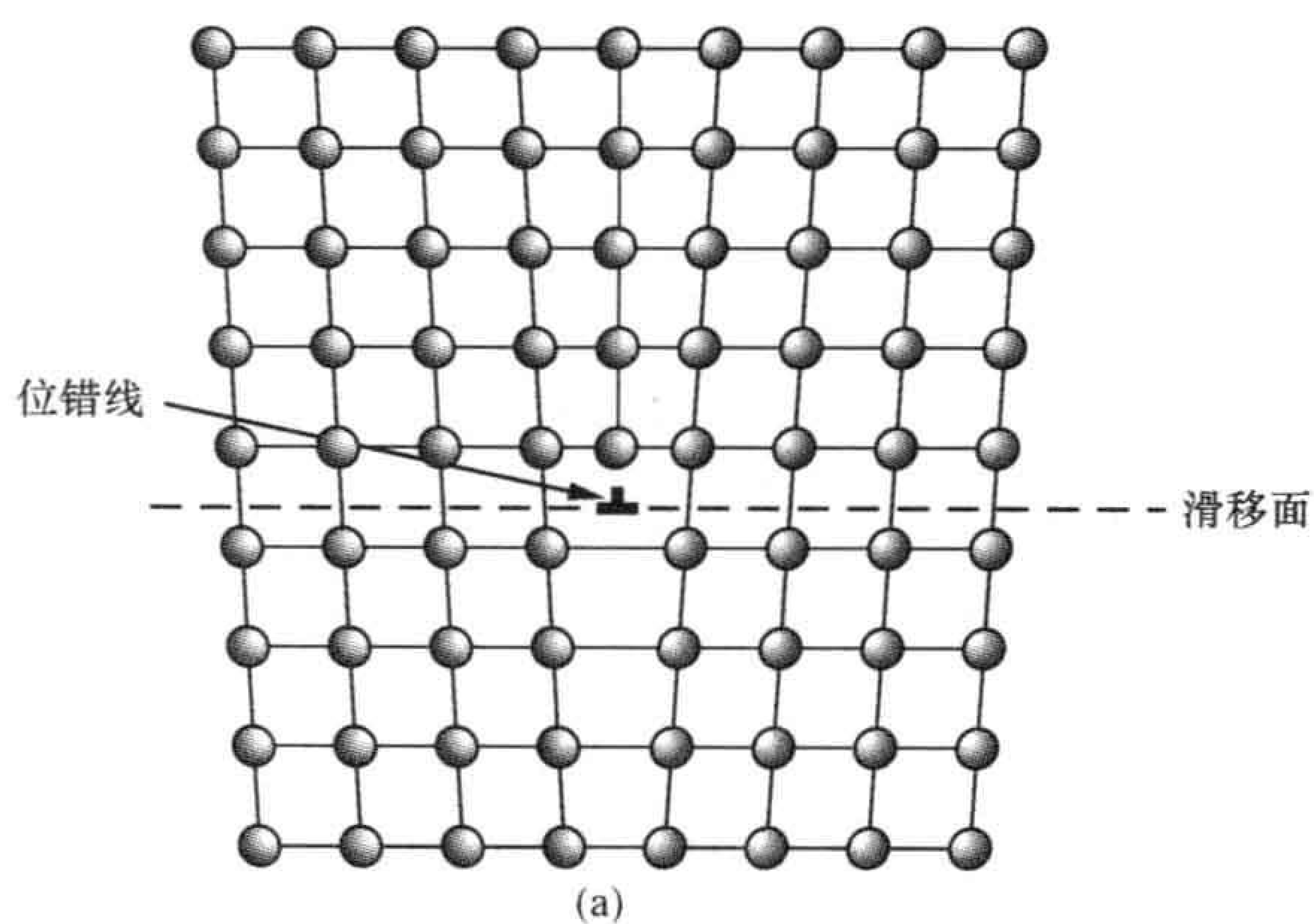
位错的宽度 w 就是根据 Burgers 矢量来定义的。其宽度等于其离开位错线的距离,位错线上的原子位移大于 $b/4$,其中 b 是位错 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$ 的长度。金属通常具有相当宽的位错,其宽度 w 等于 3～4 个原子间隔;而陶瓷材料趋于含有窄的位错,围绕着位错中心,原子位移仅比 $b/4$ 大 1～2 个原子间隔。

位错的 Burgers 矢量可以与位错线呈任何夹角。虽然存在着许多不同类型的位错,但其都可视为刃型位错和螺型位错这两种基本类型的结合。刃型位错的 Burgers 矢量垂直于位错线,螺型位错的 Burgers 矢量平行于位错线。

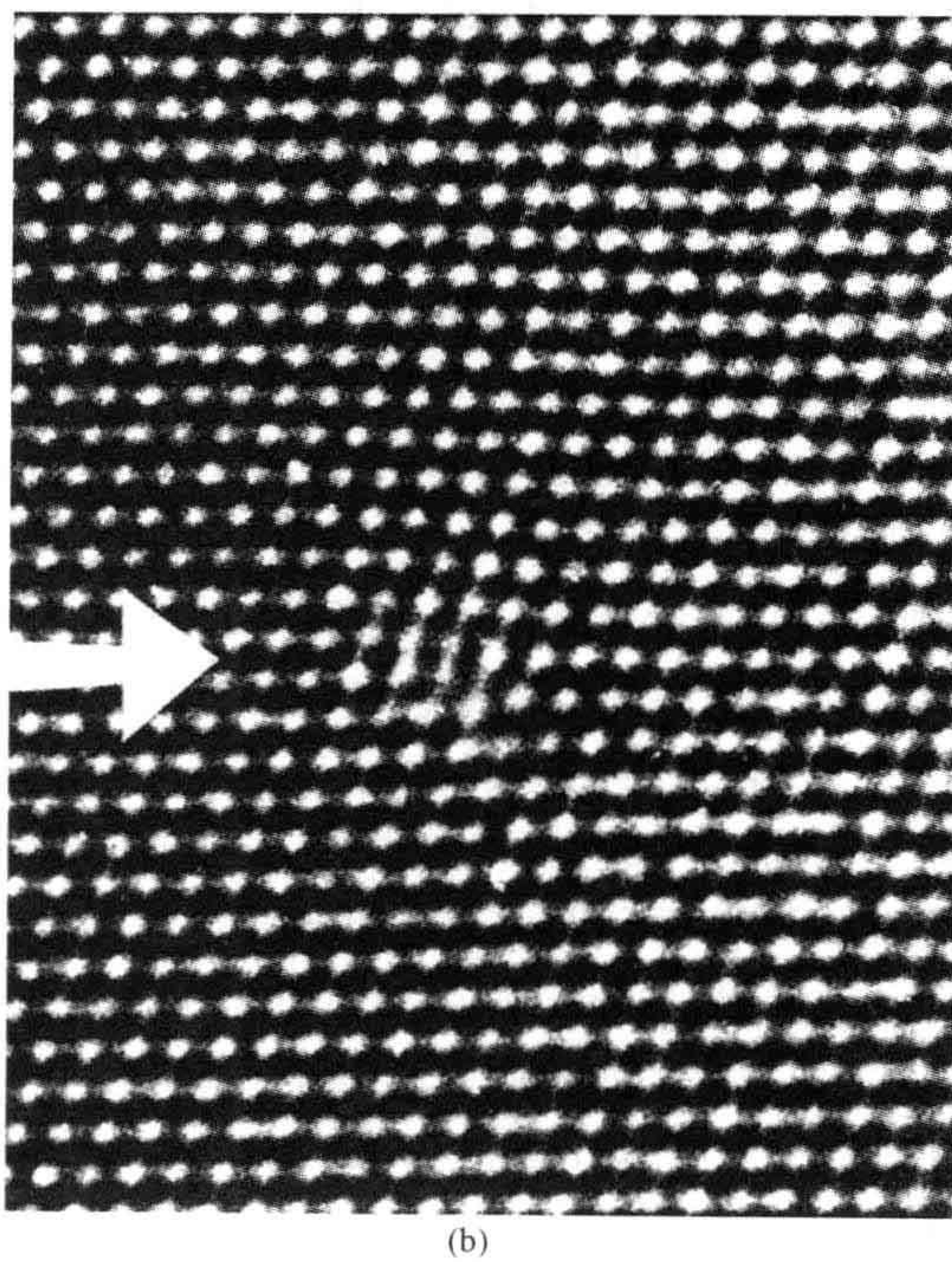
3.2 刃型位错

刃型位错(简称刃位错)主要与力学性能相关,它为平面图形描绘的最简单类型。这种位错由插入晶体的附加半原子面所组成(图 3.2)。位错本身由位错线来描述,垂直于图形面,处于插入原子面的末端,在图上用符号"⊥"来标记。位错的 Burgers 矢量由晶体中绘出的闭合回路来确定,该回路称为 Burgers 回路。该封闭回路是在围绕位错中心的晶体区域,按照顺时针方向或右手方向将原子逐个地连接而绘制的(图 3.3a)。然后在完整晶体中也可画出同样的回路(图 3.3b)。在这种情况下回路将不会闭合。需要用来使环线闭合的矢量即是位错的 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$,该矢量从最后一个原子即回路的终止原子指向回路的起始原子。这叫作 FS/RH(完整晶体)定则(终始/右手定则)。(注意,该过程可以颠倒过来。首先在完整晶体中绘出顺时针回路。然后围绕位错在同样的方向以同样的步数进行精确的重复操作。与前面一样,回路不会封闭。此时 Burgers 矢量即是依次连接起始原子到终止原子的矢量。)刃型位错的 Burgers 矢量垂直于位错线。 **87**

含有位错并将有附加半原子面和无附加半原子面这两部分晶体分开的平面称为滑移面。滑移是由于施加应力而造成的永久变形。在滑移过程中,晶体的两部分之间发生相对于彼此的移动。这种被称为滑移的位错运动,一般限于同时含有 Burgers 矢量和位错的原子面。刃型位错的 Burgers 矢量垂直于位错线,因而其滑移发生在单个原子面上。 **88**



(a)



(b)

图 3.2

(a) 单原子晶体中的刃型位错。位错线位于滑移面上，箭头指向形成缺陷的附加半原子面。(b) 碲化镉 CdTe 中的刃型位错。当从箭头的方向观察图像时，可以发现附加半原子面(图片由牛津大学的 J. L. Hutchison 提供)。

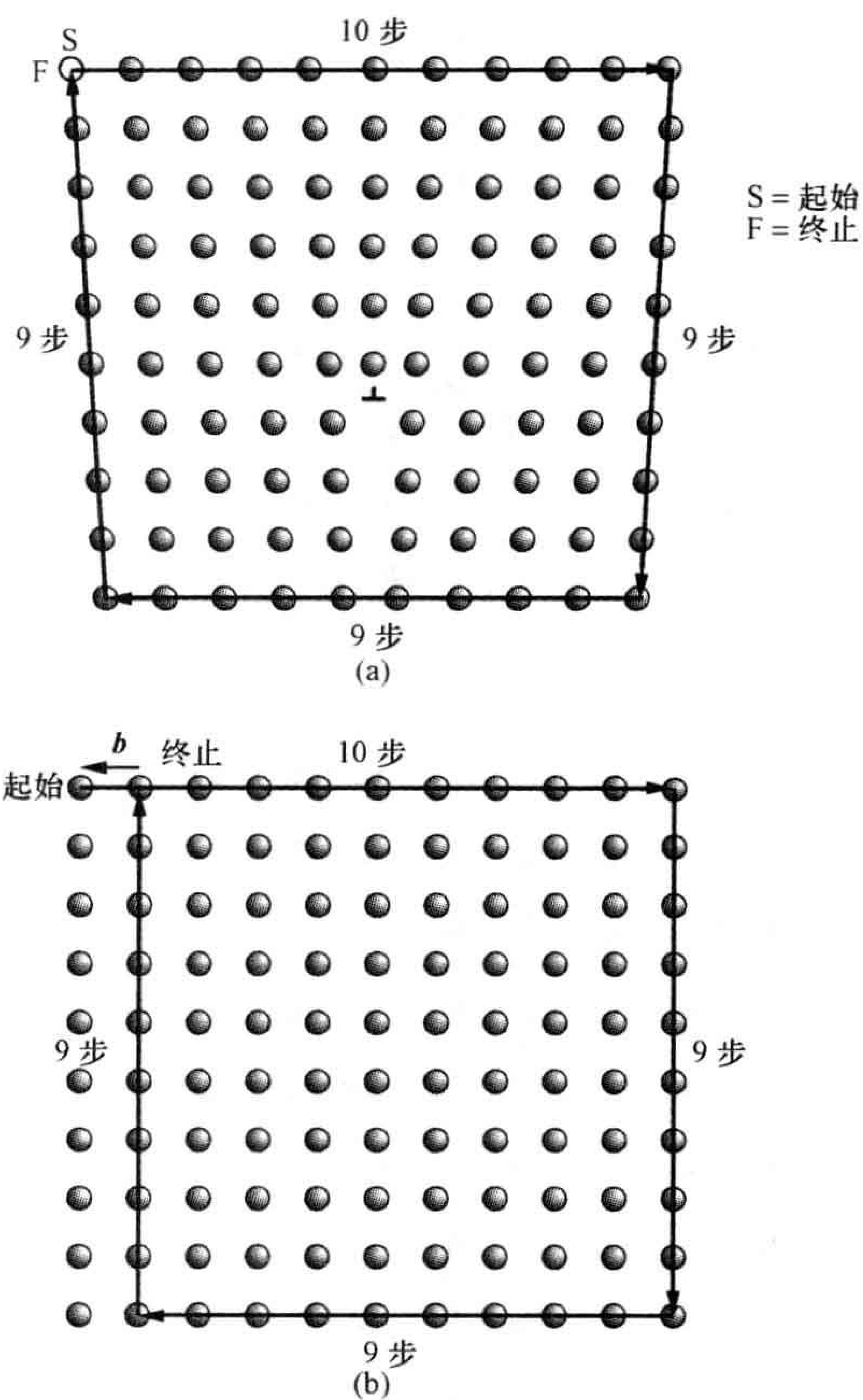


图 3.3 刃型位错 Burgers 矢量的确定

(a) 围绕刃型位错的回路；(b) 完整晶体中的对应回路。在(b)中连接终止原子到起始原子的矢量就是位错的 Burgers 矢量。

当剪切力施加到晶体上时，刃型位错即产生滑移而使剪切减少。如果将位错从晶体中排除，则会导致滑移这一永久变形，在晶体剖面留下高度等于 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$ 大小的一步(图 3.4)。这些图形显示，刃型位错的运动平行于 Burgers 矢量。许多沿着同一滑移面的位错运动，在晶体表面产生出滑移线，这可以通过光学显微镜观察到。

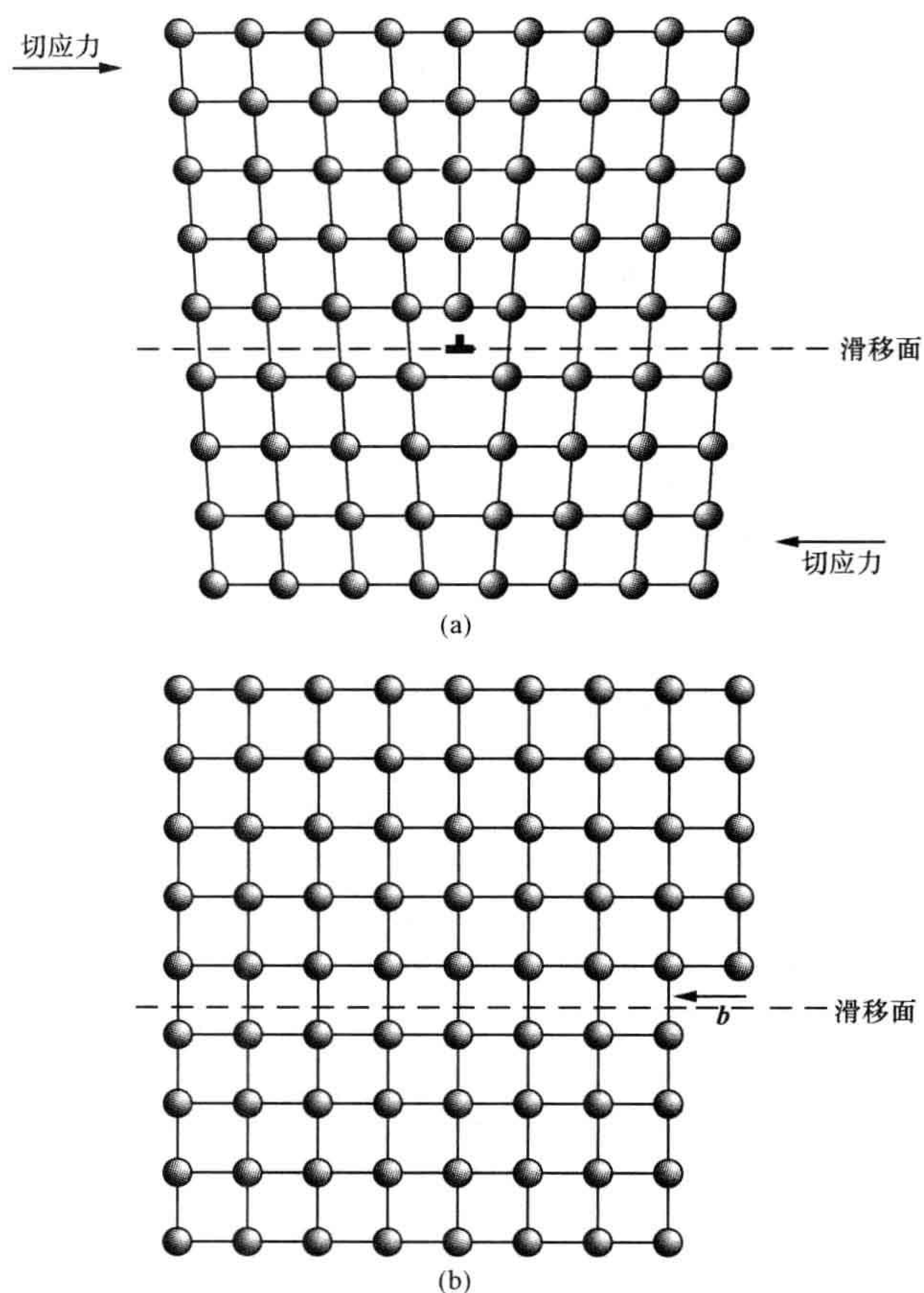


图 3.4　在切应力作用下的刃型位错运动

(a) 施加应力之前；(b) 应力引起位错运动到晶体表面，在表面留下高度为 b 的台阶。

刃型位错的运动在比完整晶体所需应力水平低得多的情况下就能够引起滑移。这在本质上是因为位错每次移动一个原子间距只打断一条键合线，所需应力相对较小(图 3.5)。如果在完整晶体中发生同样的变形，则需要同时打断大量的结合键，从而需要大得多的应力。

90

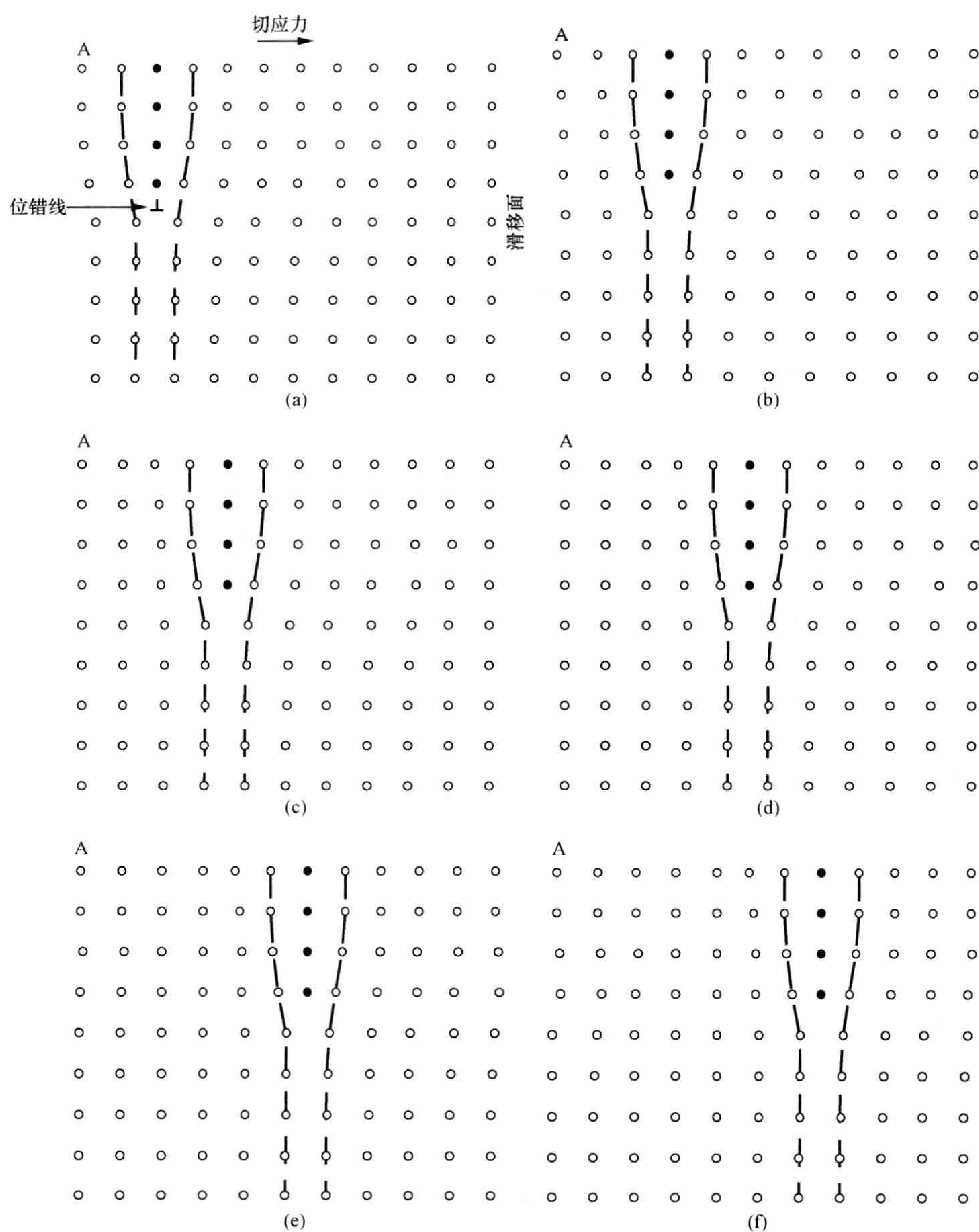


图 3.5 在切应力作用下由刃型位错运动引起的滑移
从(a)到(j)的每一步，都只需打断少量的原子间结合键。

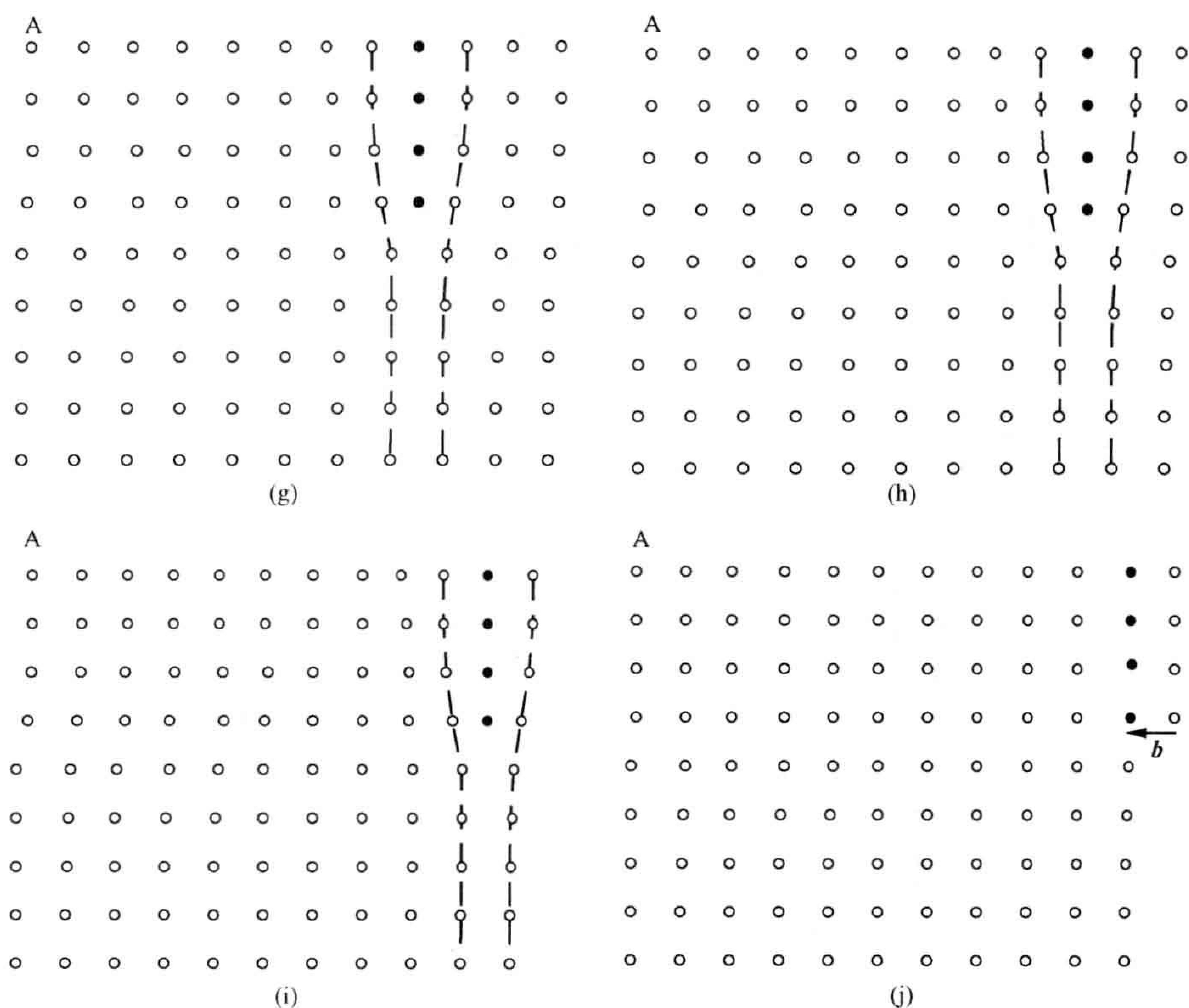


图 3.5 （续）

3.3 螺型位错

螺型位错(简称螺位错)在晶体中形成的缺陷看起来很像是旋梯。在概念上，位错的形成是通过在晶体中间进行切割并在平行于切口的方向上使切口两侧的区域产生相对滑动，从而形成螺旋状的原子面(图 3.6)。位错线是该螺旋的中心轴。

螺型位错的 Burgers 矢量可以完全按照与刃型位错同样的方式来确定，遵从 FS/RH(完整晶体)定则(终始/右手定则)。封闭的 Burgers 回路是围绕着位错在顺时针方向上完成的(图 3.7a)。在完整晶体中完成在方向和步数都一样的回路(图 3.7b)。这一回路不会封闭。在完整晶体中需要用来封闭这个回路的矢量即是位错的 Burgers 矢量，从终止原子指向起始原子(图 3.7c)。发现螺型位错的 Burgers 矢量是平行于位错线的。

螺型位错的运动垂直于其 Burgers 矢量，位错的滑移沿着同时含有位错和 Burgers 矢量的原子面。这对于刃型位错是将滑移限制在单个原子面上，但对于

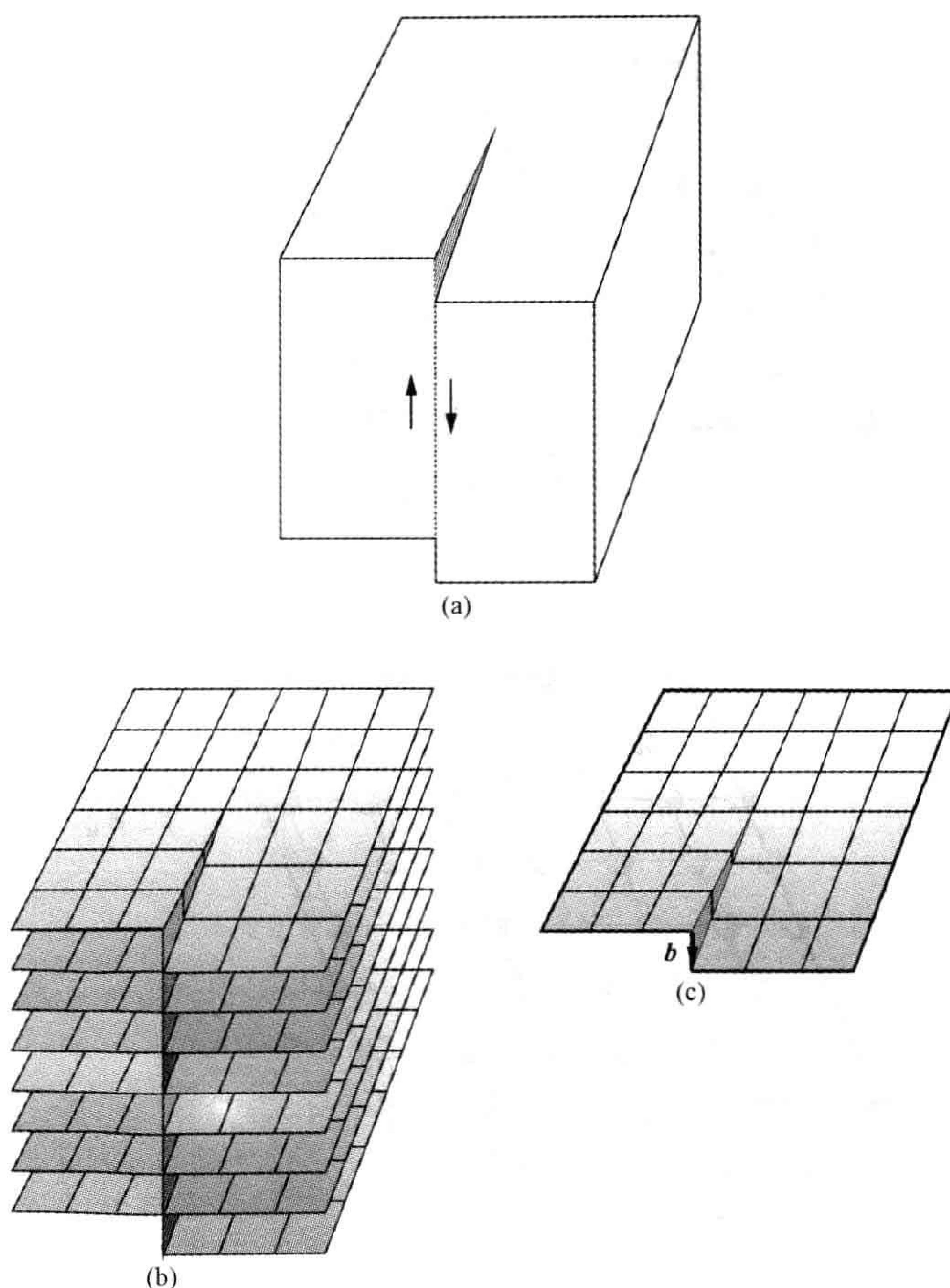


图 3.6
(a) 螺型位错可以通过切割晶体并将其对半移动而形成；(b) 原子面绕着位错线盘旋；(c) 螺型位错的 Burgers 矢量 **b** 平行于位错。

Burgers 矢量平行于位错的螺型位错，则不存在限定的唯一原子面。因而螺型位错可以从一个滑移面移动到另一个滑移面，该运动称作交滑移(交叉滑移)。

螺型位错在晶体生长方面发挥着重要的作用。这一事实的理论背景首先是在 1949 年由 Frank 及其同事发展的。显然，只要晶面上存在突起或类似的场所，就会有快速的晶体生长，因为这些场所为新原子或新分子的加入而形成了低能态的位置。但是，这种快速生长使得那些突起场所很快就消耗完毕，余下光滑的表面，光滑表面上的生长是缓慢的。然而，当新物质加入到突起部分时，穿透晶体表面的螺型位错(图 3.8)就会继续盘旋，所以晶体生长是不会慢下来的。后来的工作，即是通过光学显微镜观察到许多展示了生长盘旋的晶体。

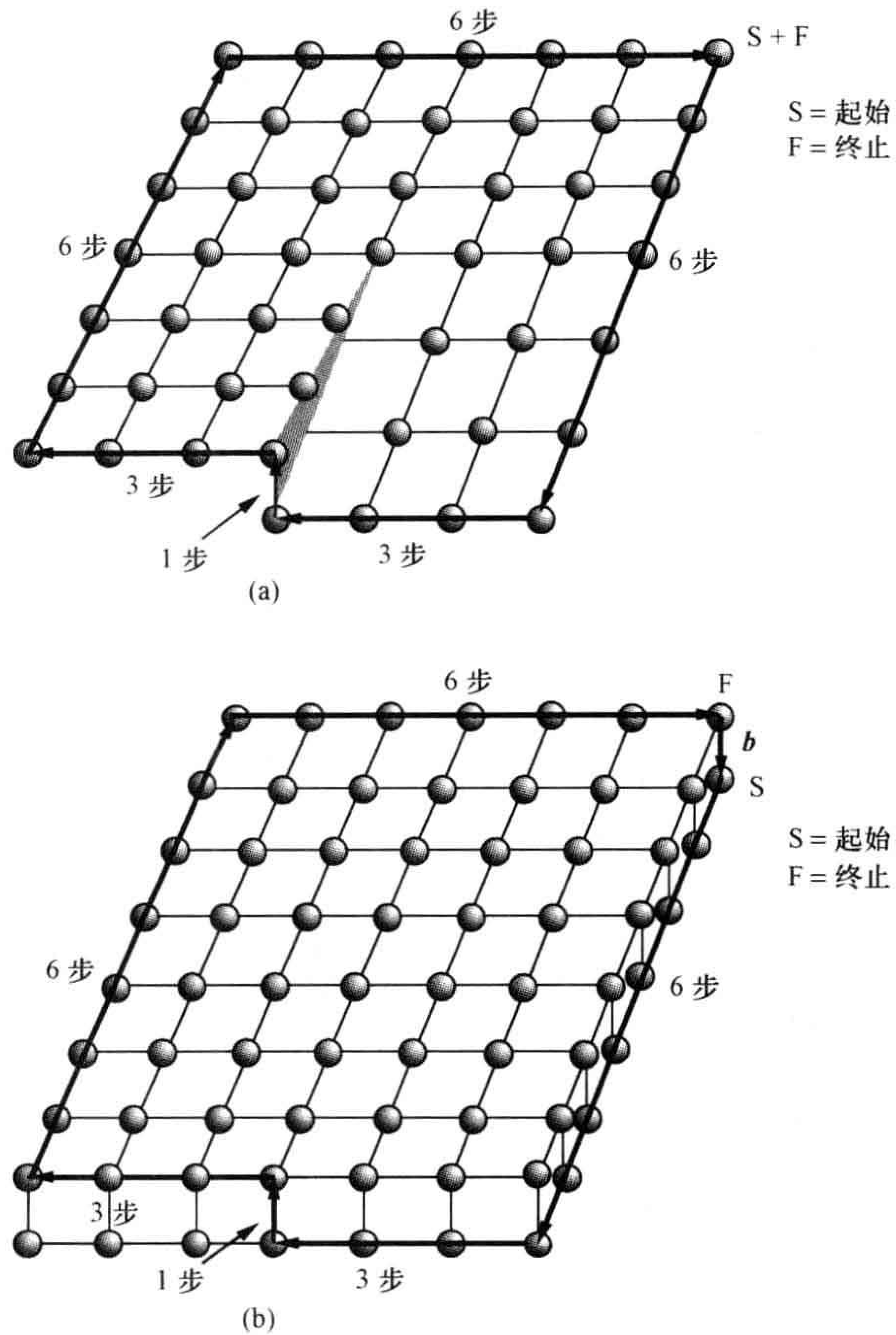


图 3.7 螺型位错 Burgers 矢量的确定

(a) 围绕螺型位错的回路；(b) 完整晶体中的对应回路。连接(b)中终止原子到起始原子的矢量即是位错的 Burgers 矢量。

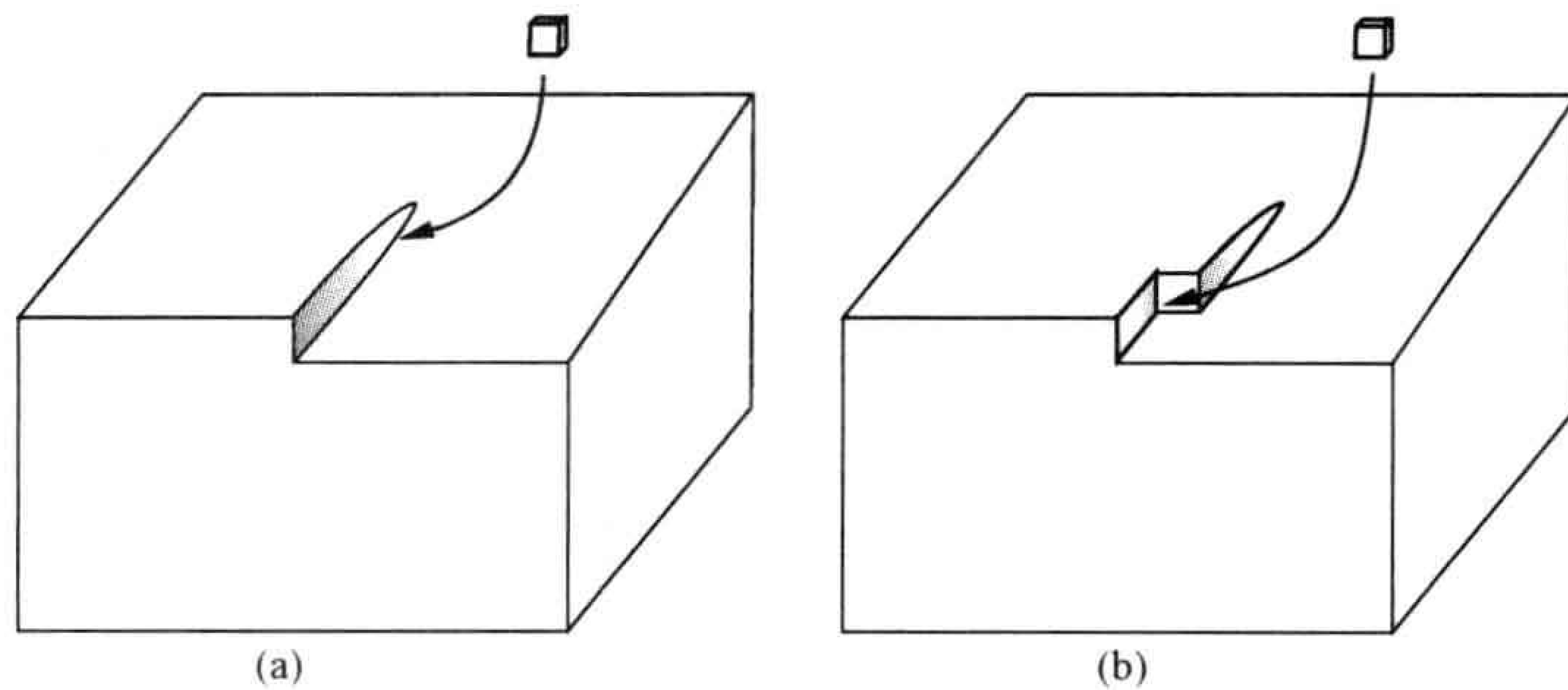


图 3.8 在螺型位错处的晶体生长

(a) 在台阶处加入新物质在能量上是有利的；(b) 在暴露的螺型位错处总存在着台阶。

3.4 混合位错

大多数位错的 Burgers 矢量既不垂直于位错线，也不平行于位错线。这样的位错具有中间的特性，被称为混合位错(混合型位错)。在此情况下，位错区的原子位移属于刃型位错和螺型位错的复杂组合(复式组合)。位错的刃型和螺型两者混合的性质可以通过位错环的结构来加以说明，位错环是具有环状构造的位错。这样的位错环常常既含有纯刃型部分，又含有纯螺型部分(图 3.9a)。位错环可以通过位错滑移而伸展或收缩，刃型部分的移动平行于 Burgers 矢量，螺型部分的移动垂直于 Burgers 矢量，混合部分的移动与 Burgers 矢量呈一夹角(图 3.9b)。最后，位错可以移出晶体，在晶体表面留下一个高度为 b 的台阶，台阶高度即 Burgers 矢量的大小(图 3.9c)。

94

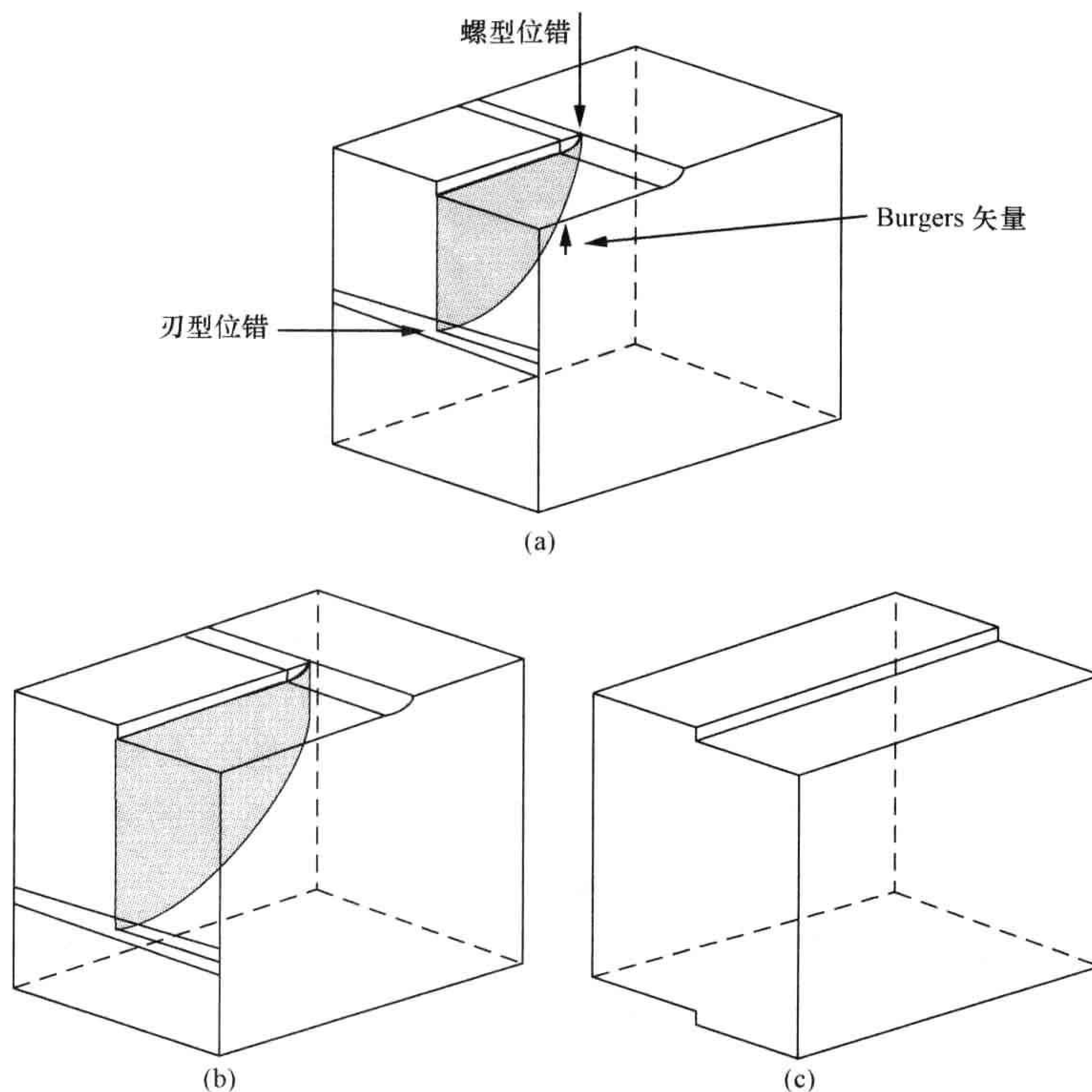


图 3.9　位错环的局部形态

(a) 纯刃型、纯螺型和混合位错特征；(b) 滑移对于刃型组成是垂直于 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$，对于螺型组成是平行于 $\boldsymbol{b}$，对于混合组成则是与 $\boldsymbol{b}$ 交一个角度；(c) 延续的滑移消除了晶体中的位错，在表面上留下高度为 $\boldsymbol{b}$ 的台阶。

3.5 单元位错和不全位错(分位错)

单元位错或全位错是由 Burgers 矢量来定义的,其通过滑移面后可以完整地重组结构。上述就简单立方结构定义的位错即是单元位错。因而很明显,单元位错是根据主晶体的晶体结构来定义的。所以,没有越过所有结构而适用的单元位错定义,不像点缺陷那样,后者依照任何结构一般都可以给出其定义。

关于这一点我们以金属铜为例来阐明,这是一种非常普遍且结构相对简单的金属。金属铜晶体为面心立方(face-centered cubic,fcc)结构(图 3.10)。在所有属于这种结构的晶体中,滑移都是发生在某个{111}的等价面上,且在该面的某个⟨110⟩方向上。描述它的最短矢量即是从晶胞的一角指向某一面心(图 3.10)。因此,Burgers 矢量等于这一位移$\left(\frac{1}{2}\langle 110\rangle\right)$的位错就是结构中的单元位错。

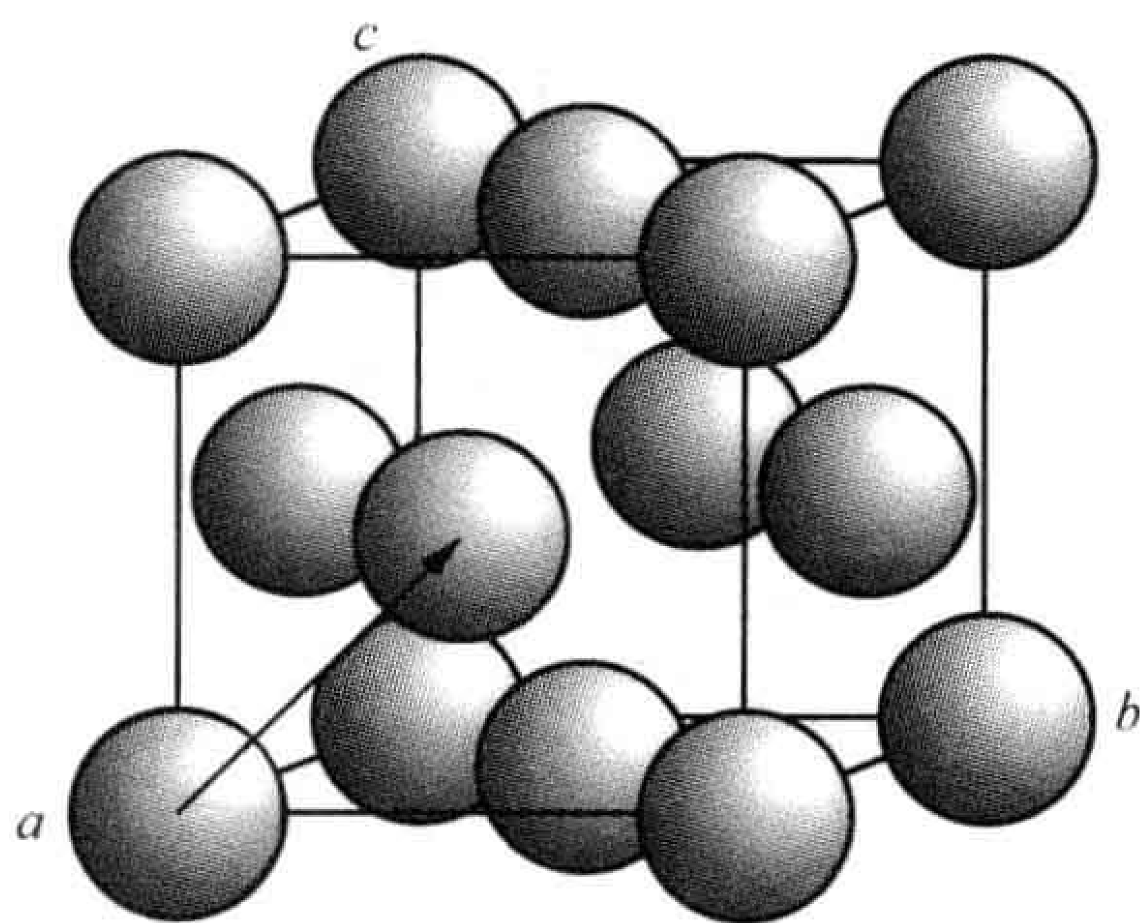


图 3.10 金属铜的 fcc 结构晶胞。所示矢量表示该结构中单元位错的 Burgers 矢量。

金属铜中的位错运动是通过滑移面{111}和滑移方向即位错运动的方向[110]来描述的。每个{111}面都可以描写成铜原子的六边形排列(图 3.11a)。这些晶面按照…ABC…的次序进行堆积,第一层标记为 A,第二层处于 A 层的凹陷位置,标记为 B(图 3.11b),第三层位于 B 层的凹陷位置但并不与 A 层的原子相重合,标记为 C(图 3.11c)。重复这一次序则可构建出金属铜晶体。

97

单元刃型位错对应的不是如图 3.2 所示那样的平滑原子面,而是折皱的原子面。尽管对于 B 面原子的单元位错的 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}_1$(图 3.12a)易于确定,但由于 A 位置上的底层原子,所以要在 $\boldsymbol{b}_1$ 方向上移动原子阵列显然是困难的。试图用两层球体进行这样的操作,可以清楚地看到最易于发生的运动是移动到未被占据的凹陷上,对应于 C 层的位置。这一运动可以通过 Burgers 矢量为 $\boldsymbol{b}_2$ 的位错运动来完成(图 3.12b)。这不是一个单元矢量,所以是一个不完整的位错,通常叫作不全位错或分位错。该 Burgers 矢量的形式是$\frac{1}{6}\langle 211\rangle$。应用这一转换,将会把 B 层

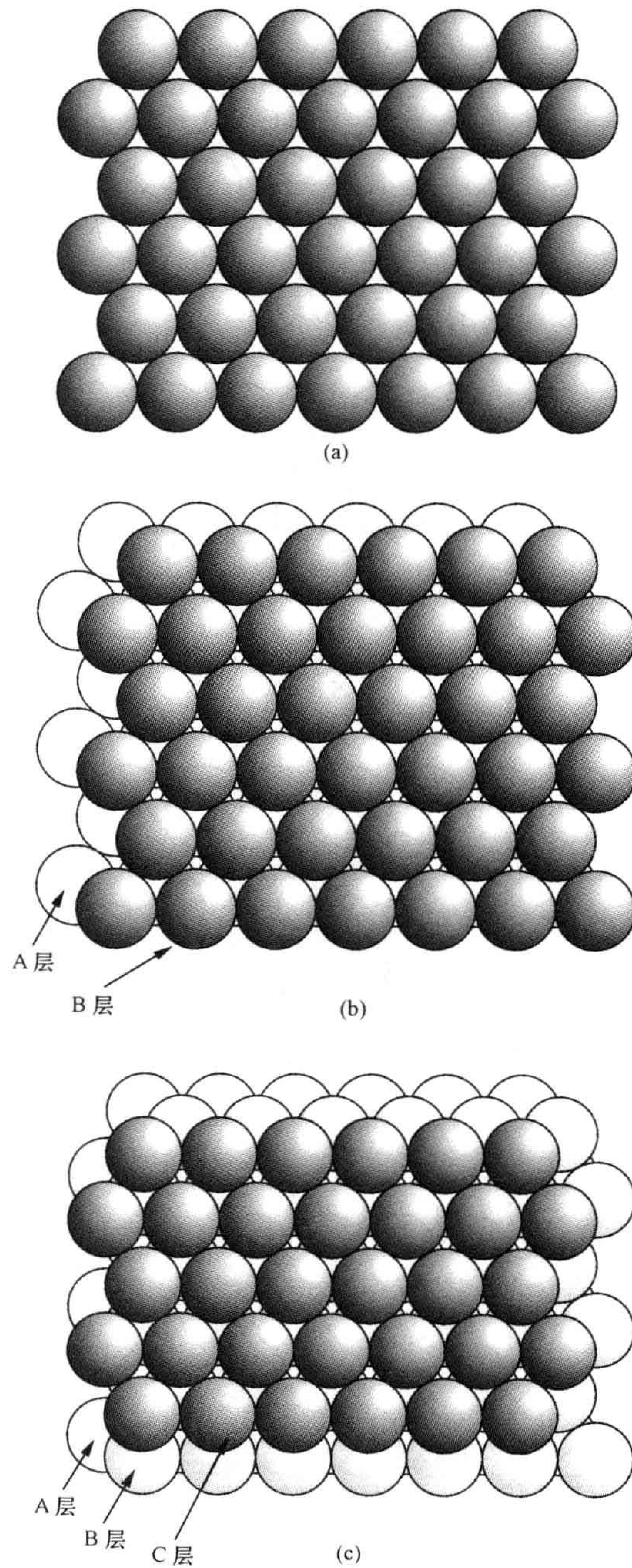


图 3.11 如铜等 fcc 晶体立方密堆积结构(密排结构,密积结构)的原子层堆积

(a) 铜原子的单个密排层;(b) 2 个相同的原子层,其中 B 层位于 A 层的凹陷位置;(c) 3 个相同的原子层,其中 C 层处于 B 层的凹陷位置但并不与 A 层原子相重合。这些原子层的法向是立方[111]方向。

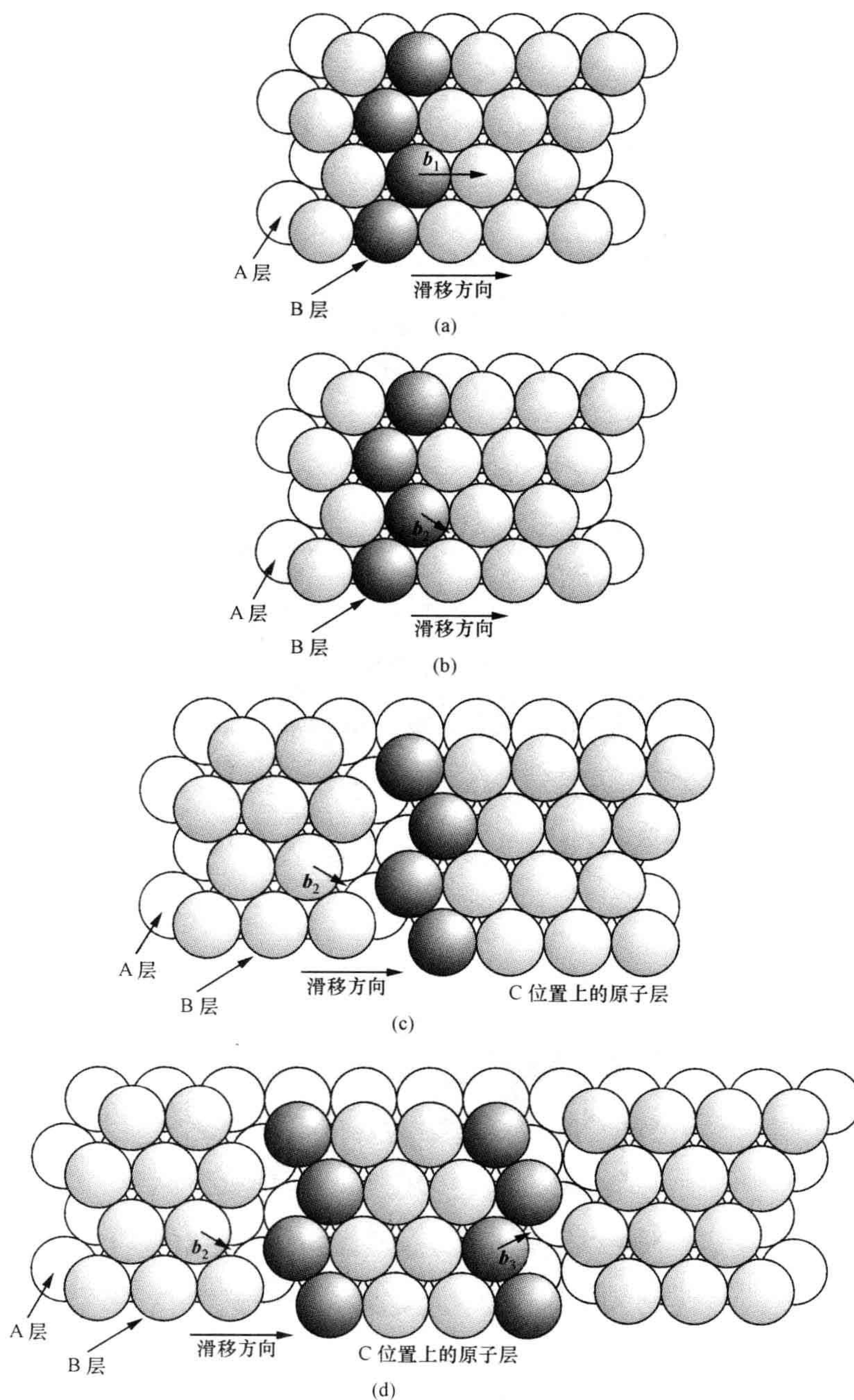


图 3.12 金属铜中的不全位错

(a) 单元位错，Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}_1$；(b) 在不全位错的 Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}_2$ 方向上的滑移比在 $\boldsymbol{b}_1$ 方向上更易产生；(c) 在(b)中的运动结果是形成层错(堆垛层错)；(d) 2 个不全位错 $\boldsymbol{b}_2$ 和 $\boldsymbol{b}_3$ 移动的组合效果与单元位错相同，但不全位错被层错隔开了。

变成C层，而且上面的原子层都会发生变化，以致A层变成B层，B层变成C层，C层则变成A层(图3.12c)。此时越过滑移面的原子面次序是…ABCA* CABC…，这里的改变发生在标记“*”的原子层上。这种缺陷称为反相畴界(参见第3.12节)。新的结构可以延续越过滑移面，直至达到表面。然而，也可以在要越过滑移面的全程上仅延续部分路程。在这种情况下，初始结构可以通过另一不全位错 $\boldsymbol{b}_3$ 的运动而得以恢复(图3.12d)，其矢量形式也是 $\frac{1}{6}\langle 211\rangle$。原来的单元位错分解为一对不全位错，叫作Shockley(肖克莱)不全位错。每一个这样的不全位错都可以不依赖于另外一个不全位错而发生相对独立的滑移，其分解可以表示为如下矢量方程：

$$\boldsymbol{b}_1 \rightarrow \boldsymbol{b}_2 + \boldsymbol{b}_3$$

如果这些不全位错两者都存在于晶体中，它们将通过反相畴界连接在一起(图3.12d)。

因此，可以看到，在单元位错通过之后，晶体基质将会是完整结构，不再存在位错了。对于不全位错，则一般不会这样，而是总要在其扫过的区域留下堆垛层错。

上面介绍的观点可以适用到所有由原子的六边形堆积面构成的结构。因此，可以期望在一些结构中看到类似的不全位错，比如由碳原子的六边形原子层构建的石墨，由氮原子加上硼原子的六边形原子层构建的氮化硼BN，以及由氧原子的六边形原子层构建的刚玉 Al_2O_3。这些不全位错的Burgers矢量将不同于金属铜中的不全位错，因为Burgers矢量与结构的具体晶胞相关。但是，在各情况下它们表示的转变过程仍然与描述金属铜的一样，即原子层的变化，如由B层变成C层。

金属铜和类似材料中所述的不全位错不是唯一一种可以描写的，许多其他类型的不全位错都已被熟知，包括Frank(弗兰克)不全位错，它在不同的滑移过程中起作用。 **99**

3.6 位错增殖

位错密度是单位体积内位错线的总长度，即每立方米的米数。但是，在实验上，往往是确定与表面相交的位错数量来得更简单，所以一般测量的位错密度就是穿过表面的位错线数量，也就是每平方米的数量。在非常典型的材料中，穿越固体的每平方厘米的位错线量级为 10^8。然而，已经知道，如果固体变形了，则位错密度可能增加的倍数为 10^3 或 10^4。显然，位错必须能够在导致变形的条件下发生增殖。

新位错得以形成有许多机制，但多数需要晶体中存在的位错变成被捕获的或被钉扎的固定位错，以致不能再发生滑移。这些位错中的一种包含了一定长度的钉扎在两端的位错(图3.13a)。这称为Frank-Read(弗兰克-瑞德)源，又称Frank-Read(FR)位错源。当应力施加到该缺陷上时，钉扎的固定位错不能产生滑移而

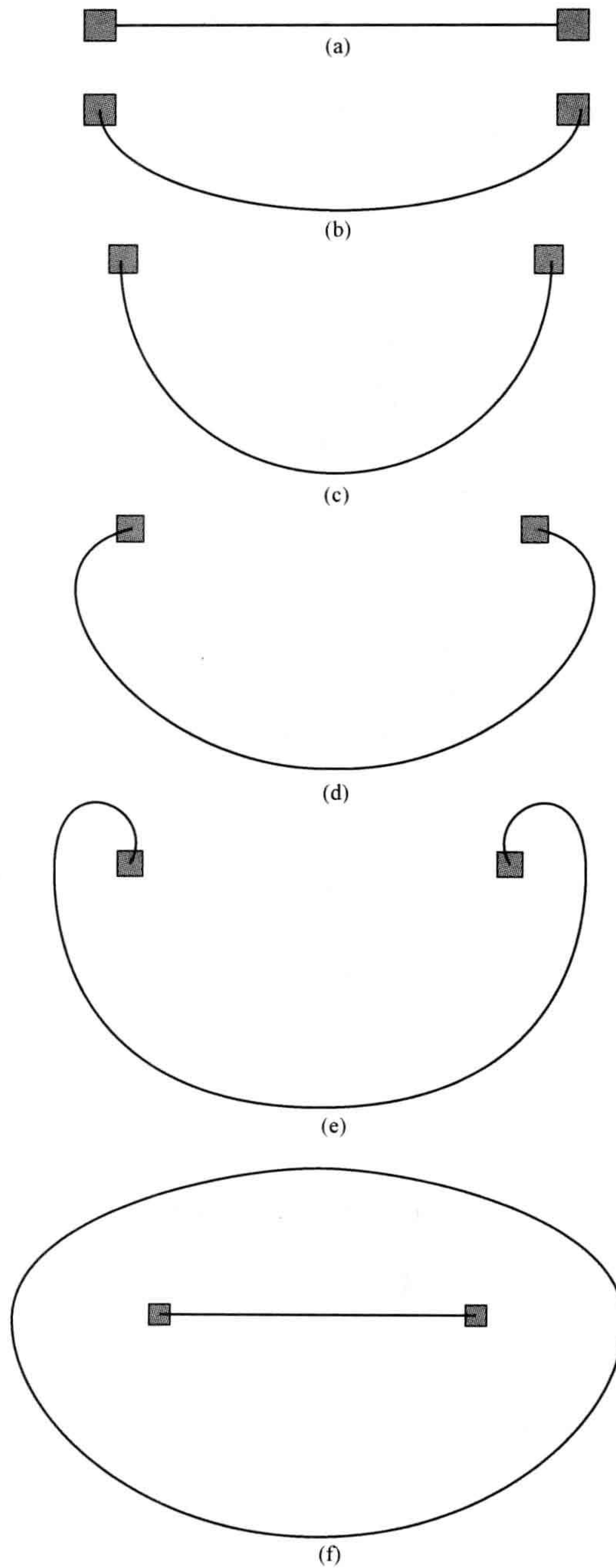


图 3.13 钉扎在两端的位错

(a)在应力作用下的响应可形成位错环(b，c，d 和 e)并重新形成钉扎位错(f)。在(a)～(c)中表示的位错生长需要越来越大的局部应力，而一旦通过(c)点后的(d)～(f)这几步都是自发进行的。

减缓应力的作用,但它可从钉扎中心凸出而达到同样的效果(图 3.13b)。进一步的应力作用增大了凸出的程度,直至达到位错环的临界直径,其值等于钉扎中心的分隔距离(图 3.13c)。要达到这一点,需不断增大应力来使位错线增长。然而,图 3.13c 的构造对应于最大应力。进一步的生长可以自发地进行,因为这需要的应力较小(图 3.13d 和 e)。最终,位错线增长的程度足以使两个端点能够联合起来形成位错环,与此同时,重新形成处于钉扎中心之间的位错(图 3.13f)。只要钉扎区的应力水平保持足够高,形成的位错环就将继续生长,并产生新的位错环。因此,在应力作用过程中 Frank-Read 源能够持续不断地发出位错环,使得晶体中的位错密度大大增殖。

3.7 位错与点缺陷的交互作用

3.7.1 位错环

在前面章节中叙述的位错形成机制导出了位错环的概念。位错环也可通过晶体中晶面上的空位聚集来形成。高温下的空位分布数量相对较大,例如,当金属所处温度接近其熔点时,能够在晶体中形成数量巨大的空位缺陷。如果立刻将金属 **100** 冷却,这些空位就会保持在一个非平衡状态。若金属处于足以使空位发生迁移的温度,那么当缺陷聚集时,每个点缺陷周围的应变场就可减小。由于静电相互作用,离子晶体中可以发生这样的聚集。因此可以设想,空位可能缔合形成双空位 **101** (空位对)、三空位,等等。空位簇的最终形状可为球形、椭圆形或者面状,这取决于结构的几何性质。对于中心部分的坍塌,面状的空位聚集(图 3.14a)可足够大直到形成位错环(图 3.14b)。此结构称为棱柱位错环(prismatic dislocation loop)。

如果晶体含有高分布的间隙点缺陷,则可设想出极为相似的情形。假若这些间隙原子聚集到单个面上,也会形成位错环(图 3.14c)。

在实际晶体中,必须考虑晶体内部结构的几何性质。假定在 fcc 晶体(比如金属铜)中,空位聚集到密堆积的{111}面上。形成棱柱位错环的坍塌将引起晶面堆垛次序…ABC…的中断。例如,假若空位聚集到 B 面上(图 3.15),与位错环相交的堆垛将会是…ABCA* CABCABC…,在位错环内将会出现堆垛层错,用“*”号标明。对间隙原子位错环采用类似的观点(参见第 3.13 节)。

这些位错环的几何结构表明,位错的 Burgers 矢量未处于滑移面内,而是在{111}晶面的法线方向上,长度为$\frac{1}{3}[111]$。此时刃型位错不能滑移,除非 Burgers 矢量处于滑移面内,所以位错不是滑动位错,而是固定位错。这类位错环称为 Frank 固定环。

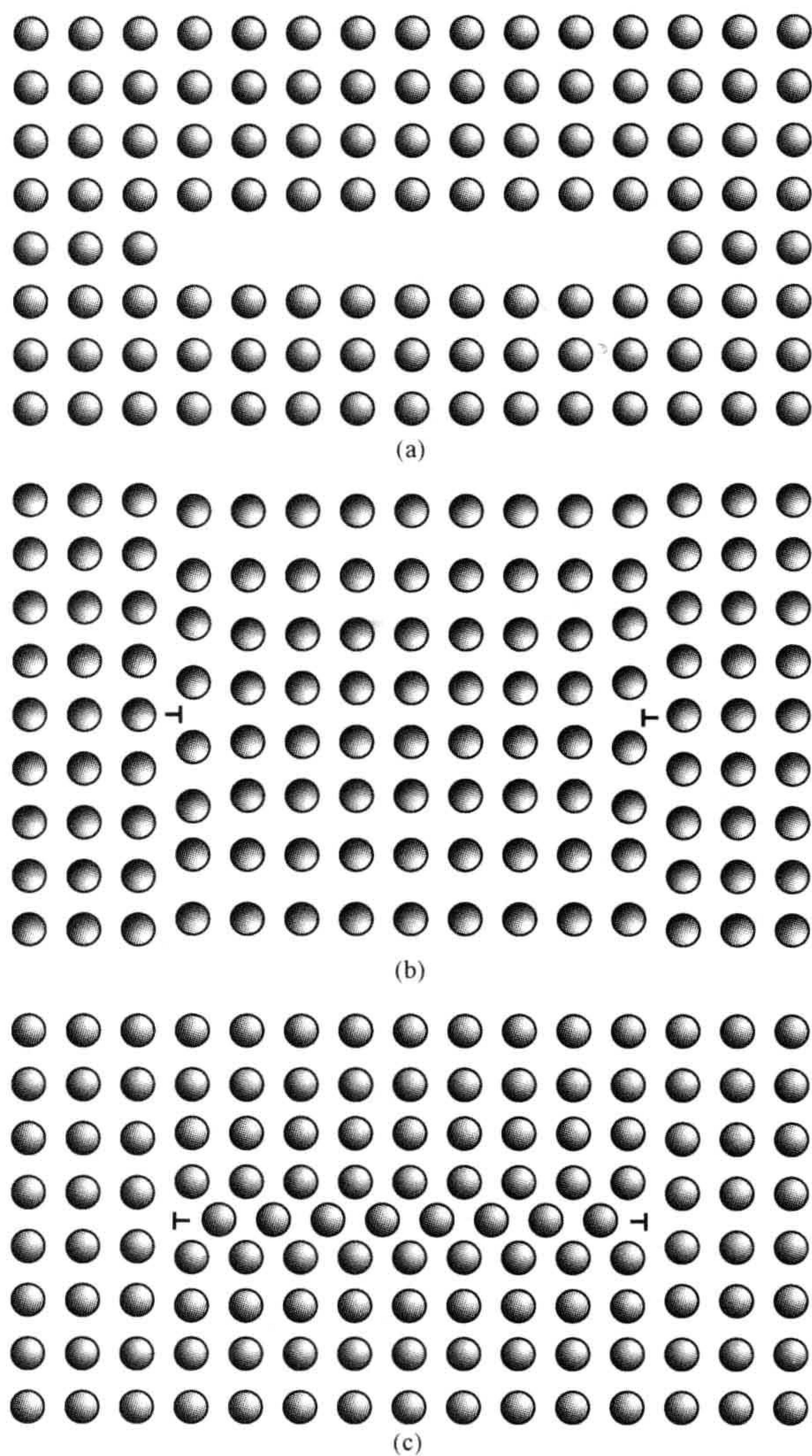


图 3.14　位错环的形成

(a) 空位聚集到单个面上；(b) 空位聚集面坍塌形成位错环；(c) 间隙原子聚集形成位错环。

空位或间隙原子在位错环上的聚集关键是取决于晶体结构的属性。因此，离子晶体（如氯化钠 NaCl）或某种程度上的离子晶体（如刚玉 Al_2O_3 或金红石 TiO_2）在形成位错环方面会有不同的倾向，最为有利的晶面将决定于化学键的类型。

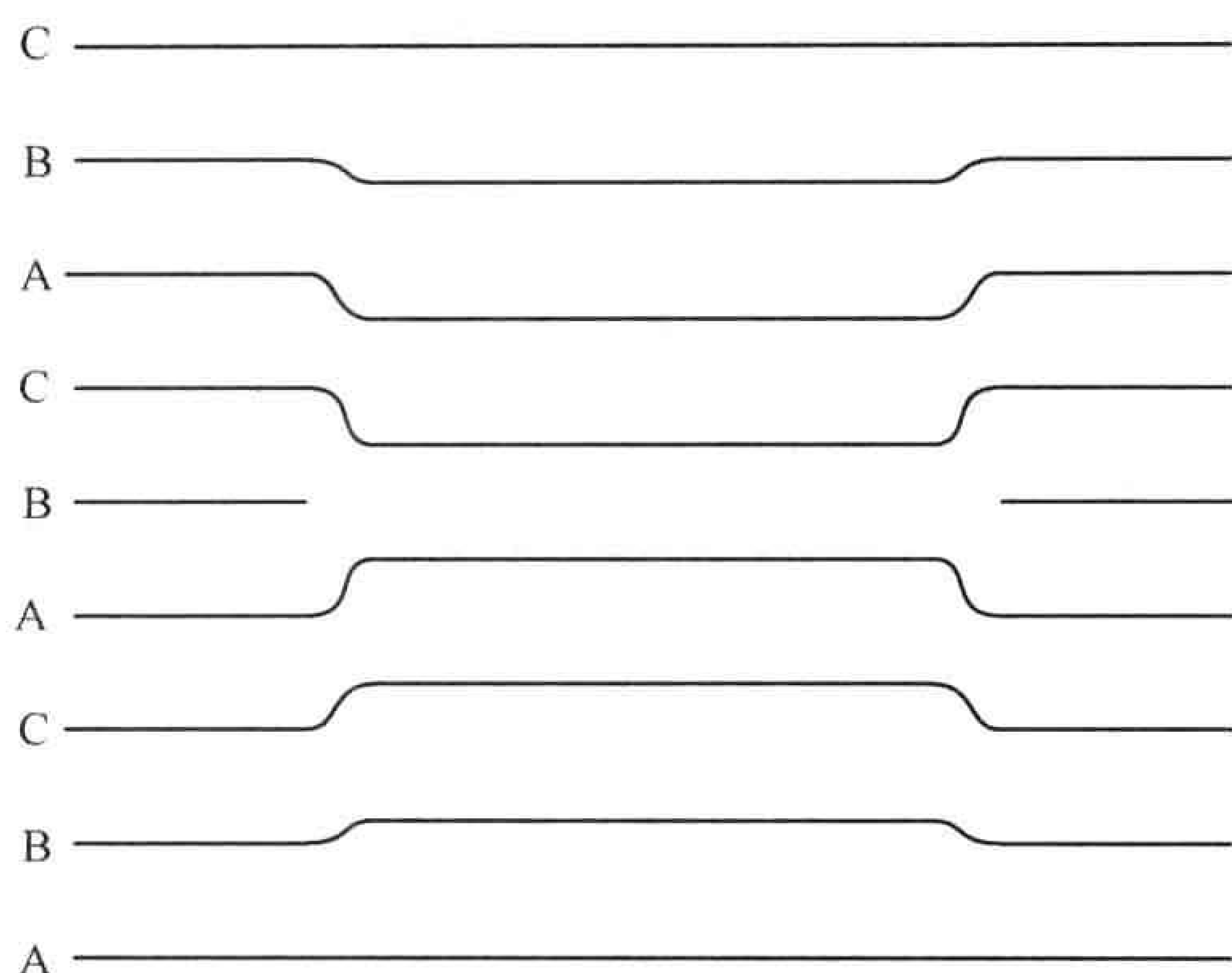


图 3.15 在 fcc 结构中与位错环相交的堆垛变化
此结构为 Frank 固定位错环(Frank 不滑动位错环)结构。

3.7.2 位错攀移

102

束缚刚刚介绍的位错环的刃型位错不能滑移,但位错环能够通过空位或间隙原子的继续聚集而长大。刃型位错的这种运动方式称为攀移,它可使刃型位错越过障碍而滑移,并产生扩张或收缩。这一过程发生的方式,仅需通过将空位或间隙原子加到形成位错的附加半原子面末端即可(图 3.16)。如果一个原子迁移到位错处,将在结构中留下一个空位;而若一个空位结合到位错上,则将在后面留下一个填充了原子的位置。由于空位或间隙原子是偶尔到达位错的末端,所以位错末端不会处于某一个滑移面内,而是处于许多的平行面内。在作为攀移结果而形成的位错内的短步叫作割阶。如果有足量的点缺陷合并到位错上,则可以一同长出晶体。因此,可将位错视为结构内点缺陷的源头或尾闾。

103

3.7.3 位错的缀饰

位错的应变场与点缺陷发生交互作用并可将点缺陷“吸引”到位错中心。如果发生这种情形的点缺陷浓度足够高,则这些点缺陷可聚集形成析出物或面缺陷,此时即说位错受到缀饰(参见图 3.1)。该技术在透射电子显微镜广泛应用之前被用来显现位错,并且作为位错确实存在的最初证据之一。有两个经典的例子是大家熟知的。1955 年 Dash 将金属铜薄膜蒸镀到硅的薄片上,加热硅使铜扩散到薄片中,在这里铜原子积聚于位错处。薄片用红外光成像,硅对红外光是透明的,而铜对红外光是不透明的。位错以穿过薄片的暗线形式显现出来。在同一时期,Mitchell 用紫外光照射氯化银 AgCl 晶体,如此引发了光反应,引起了银的微晶成核现象(参见第 2.6 节)。成核的优先场所是位错线穿过晶体的地方。这样形成的

小尺度微晶，可以使用常规的光学显微镜观察到，并能够使位错线显迹（亦见第3.8节）。

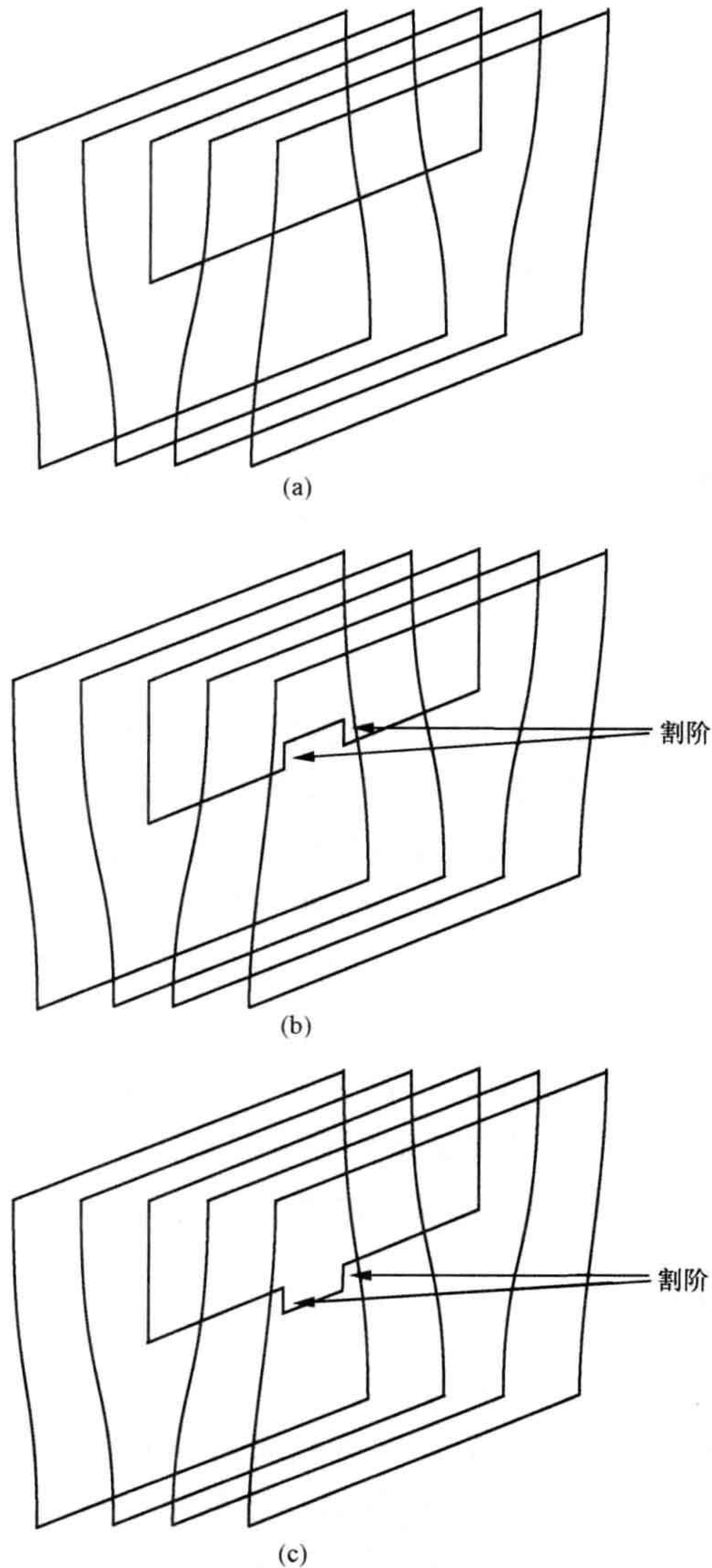


图3.16 刃型位错的攀移

（a）在攀移之前的刃型位错；（b）攀移始于位错上的空位聚集；（c）攀移始于位错上的间隙原子聚集。

3.8 非金属晶体中的位错

非金属材料中存在大量的位错。如前所述，陶瓷在平常温度下是脆性物质，这并不是因为缺乏位错，而是因为这些位错由于组分原子之间具有强大的结合键而不易产生滑移。有机晶体通常由分子组成，而分子又由强烈结合的原子所组成，其外部连接的是弱结合键。有机晶体一般借由分子的运动而不是原子的运动来实现滑移，位错可理解为是分子阵列而不是原子阵列。

许多陶瓷晶体都可根据氧原子(或氧离子)的密排面来描述。例如，可将刚玉 Al_2O_3 看成是由许许多多的 O^{2-} 离子层组成的，在这些 O^{2-} 离子层之间的八面体间隙位置上含有规定分数的小 Al^{3+} 离子(尽管刚玉实际上并不特别是离子晶体材料)。滑移发生在这些密排面的 3 个等价 $\langle 10\bar{1}0\rangle$ 方向上。可以设想单元位错分解成 4 个不全位错，也叫作四分位错(图 3.17)。 104

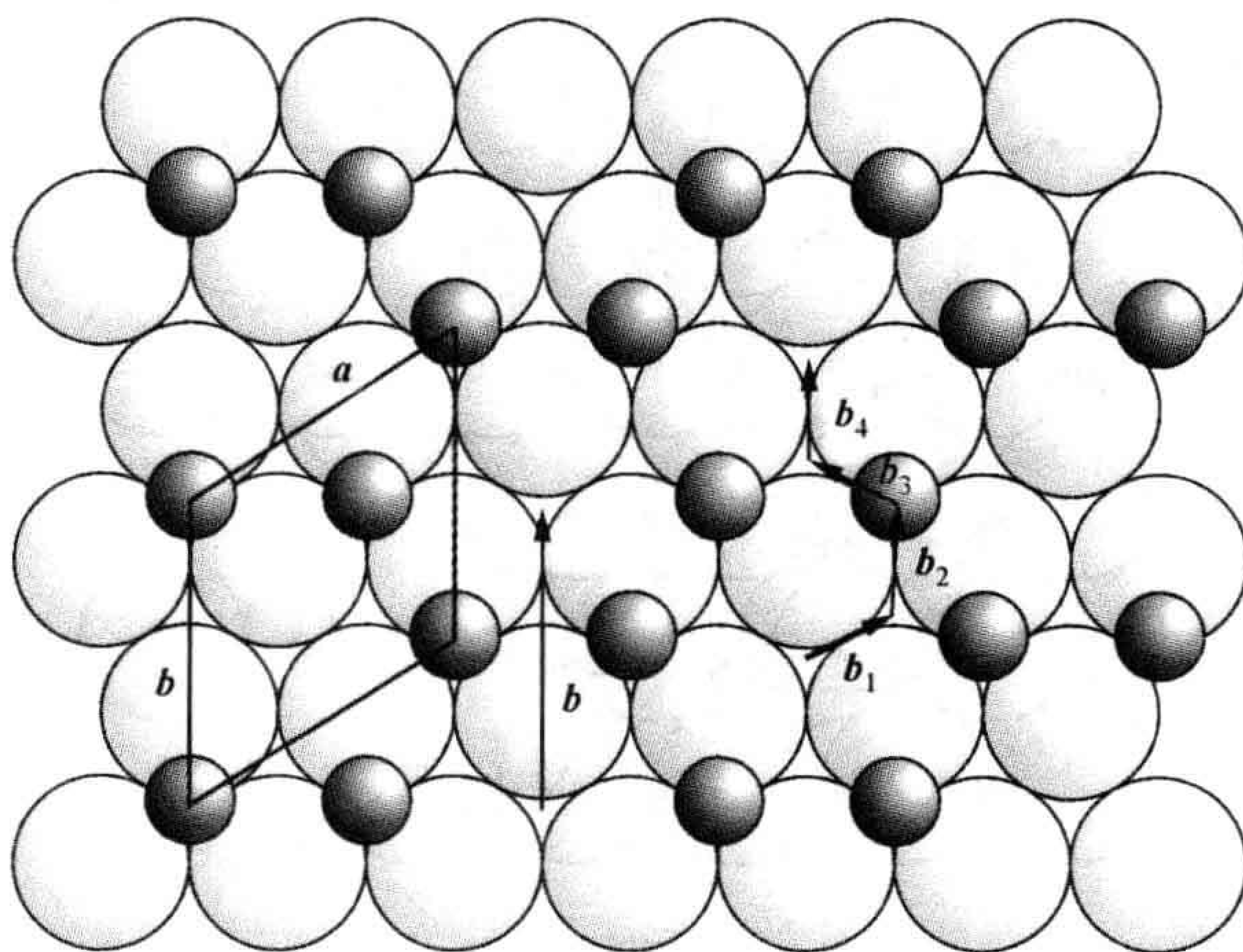


图 3.17 沿 c 轴投影的刚玉(Al_2O_3)结构层
图中标出了晶胞。Burgers 矢量为 $\boldsymbol{b}$ 的单元位错可分解为 4 个不全位错 $\boldsymbol{b}_1 \sim \boldsymbol{b}_4$。

层状结构特别容易发生层间滑移，这样的材料常常易于以这种方式解理。碘化镉 CdI_2 结构即提供了一个例子。在这里(以及其他同构化合物，如二硫化锡 SnS_2 和溴化镍 $NiBr_2$)，结构由正离子居于负离子八面体中心的片状组织所组成，八面体互相之间垂直地堆积于其上，并通过弱键连接(图 3.18a)。化合物为六方结构，c 轴从一层的一个金属原子指向上一层的另一个金属原子。CdI_2 中的碘离子堆积在六方密堆积结构(参见图 3.11b)中，可描述为…ABABABAB…的次序排列。Cd^{2+} 离子则是隔层占据八面体的位置。在立方密堆积结构中将对应的这些位置标为 c(参见图 3.11c)，为了表明这一点，可将 CdI_2 的结构写成…AcBAcBAcB…，此

处 I^- 的位置用 A 和 B 表示，而 Cd^{2+} 的位置用 c 表示(图 3.18b)。

不含 Cd^{2+} 离子的相邻碘化物层之间发生滑移所需能量最低。有 3 个等价的单元位错，其 Burgers 矢量均为 $\boldsymbol{b}$，其中一个绘于图 3.18b。然而，可看出，借助于 Burgers 矢量分别为 $\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$ 的两个不全位错(图 3.18b)，将更容易完成滑移过程。不全位错的运动可将层错引入后面的排序中，从而变成…AcBAcB*CbACbA…，这里层错用"＊"号标出。在其他许多层状化合物中，都发现了类似的位错形态。

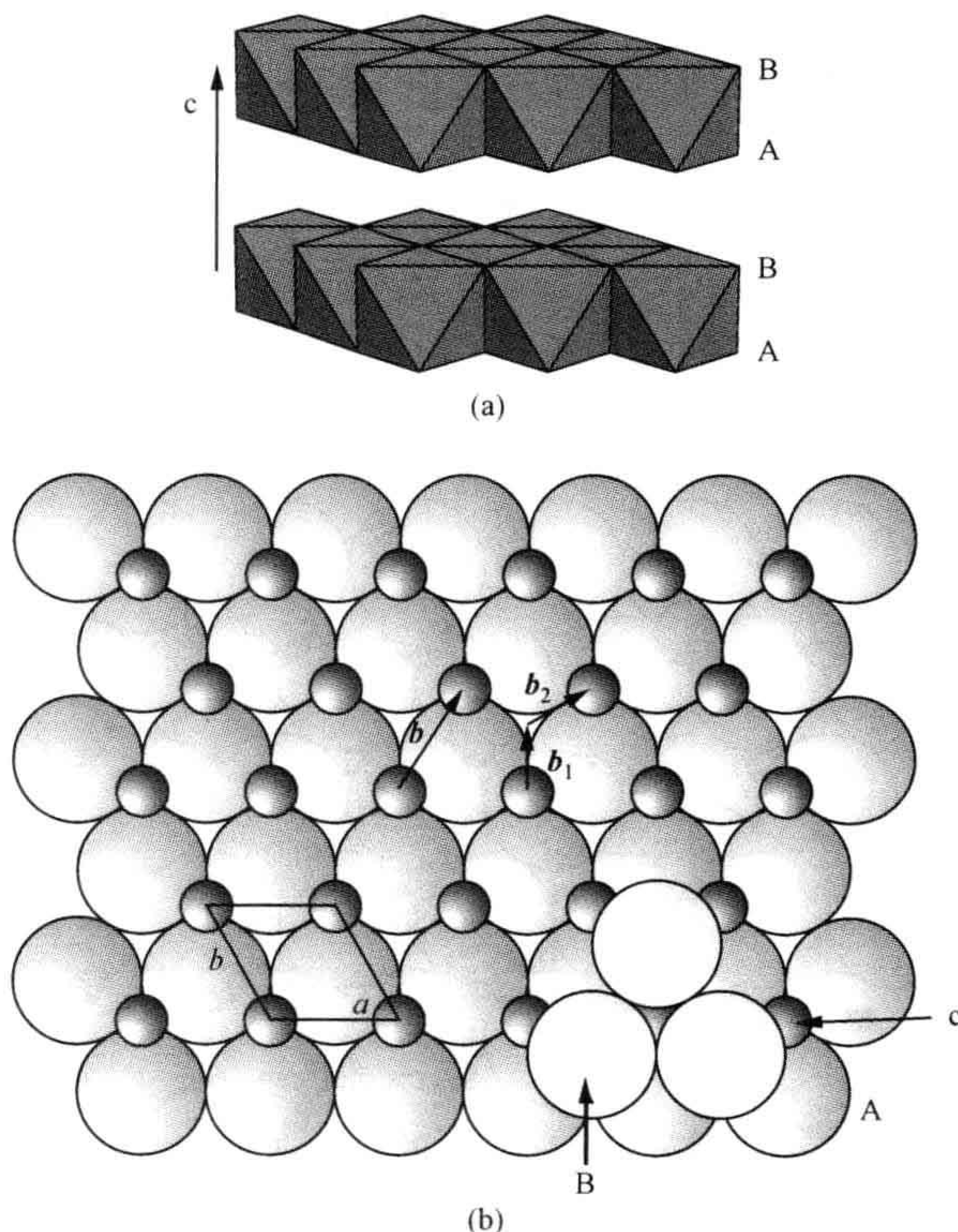


图 3.18　碘化镉 CdI_2 结构

(a) CdI_2 八面体层状结构透视立体图；(b) 结构中的一层，较低的 I^- 离子层(A)和中间的 Cd^{2+} 离子层(c)为完整显示，上面的(B)层仅用 3 个离子表示。矢量 $\boldsymbol{b}$ 代表 3 个单元位错之一的 Burgers 矢量，矢量 $\boldsymbol{b}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_2$ 分别代表 2 个等价不全位错的 Burgers 矢量。晶胞参数为 a、b 和 c。

105　在上面的两个例子中，滑移都是沿着原子的密排层进行的。当不是这种情况时，就会出现更为复杂的位错。例如，在氯化钠型结构(图 3.19a)中，连接 2 个同类原子最短的矢量是将晶胞顶角位置的原子与晶胞面心位置的原子相连，写作 $\frac{1}{2}\langle 110\rangle$。这就是正常低能态位错的 Burgers 矢量。氯化钠型结构中的滑移面通常是{110}面，而不是{100}面，因为在{100}面上的滑移涉及带有同类电荷的离子之间不利的

相互作用。此时在该结构中的刃型位错需要插入 2 个半原子面，以使周围结构达到完整(图 3.19b)。

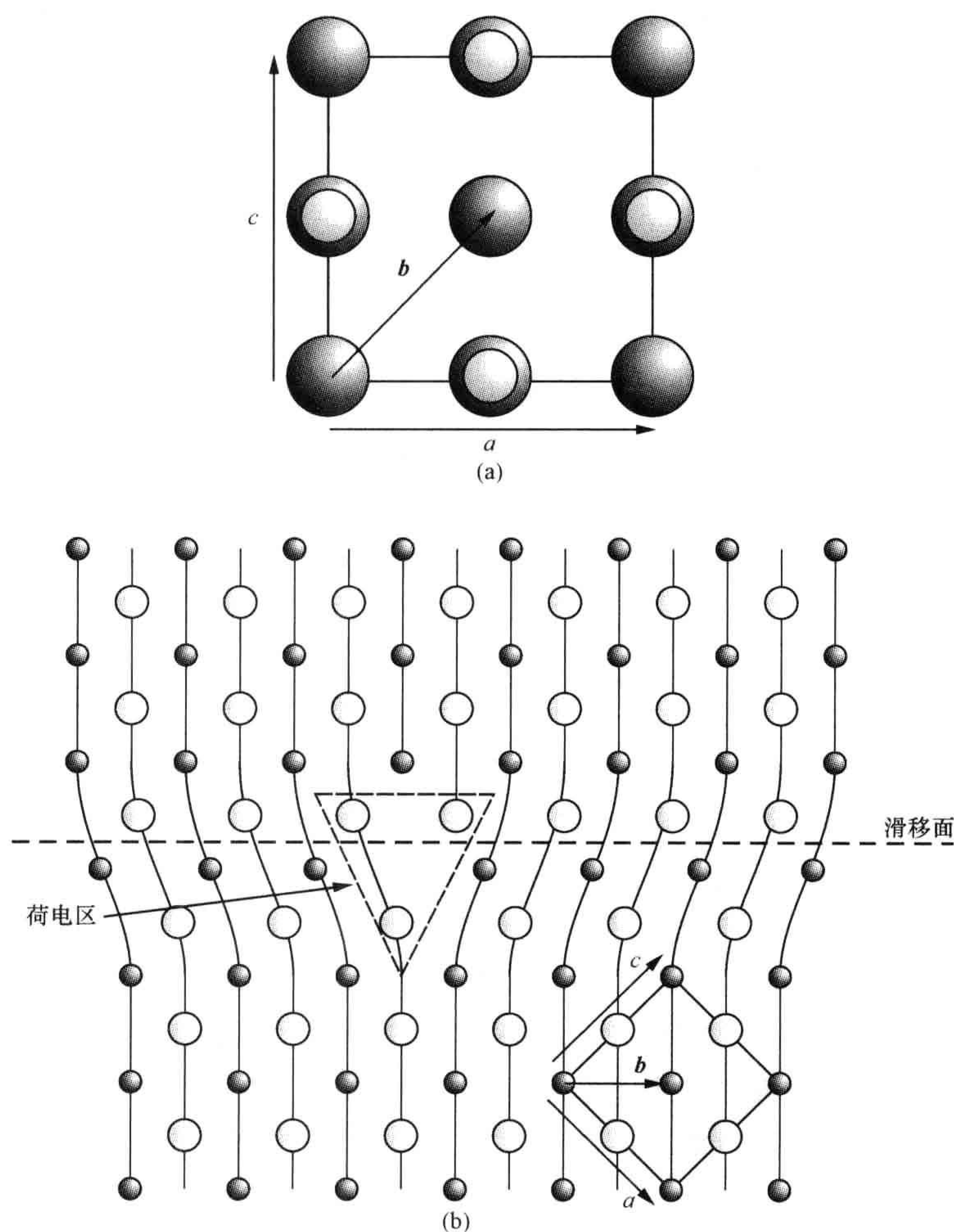


图 3.19

(a) 投影到 b 轴上的氯化钠型结构。Burgers 矢量 $\boldsymbol{b}$ 可写成$\frac{1}{2}[101]$，是该结构中连接 2 个同类原子的最短矢量。(b) 在 NaCl 型结构中的刃型位错，由 2 个附加的半原子面组成。如果是离子晶体，那么位错末端将会带有电荷，具体情况取决于末端的离子，而滑移则会发生在{110}面上。

在离子晶体材料中，如在氯化钠晶体中，位错会带有电荷，这将具体取决于插入的半原子面。如果其末端具有过剩的正离子，则位错将会带上正电荷；而若其末端由负离子构成，则位错将会带上负电荷(图 3.19b)。类似地，当位错到达表面时，也会有电荷存在，这可以提高该位置的化学反应性。位错经由割阶而攀移，也 106

涉及荷电区。位错也可按如下方式吸引末端周围的电荷“气团”。假设位错是通过正离子向末端的聚集而攀移的，因而位错作为正离子空位源，所获得的正电荷较多，而负电荷较少。这将会把带负电荷的点缺陷吸引到位错末端区，如此又带来了可以导致提高化学反应性以及改善物理相互作用的因素。

这是一个位错能够赖以成为“缀饰”状态的机制（参见第3.7.3节）。一个经典的例子就是含有少量氯化银 AgCl 掺杂的氯化钾 KCl 中的位错的缀饰。银离子趋于形成荷正电的间隙 Ag^+ 离子。它们将会被带负电荷的位错末端所吸引，并在光的作用下聚集为团簇状态，就像感光过程（照相过程）那样（参见第2.6节）。形成的团簇可在光学显微镜下观察到。

107

很多化合物都采取氯化钠型结构方式，从碱金属卤化物离子晶体 NaCl 和 KCl，到共价键的硫化物如 PbS，或金属氧化物如氧化钛 TiO。这些材料中的滑移和位错结构将会根据占优势的化学键类型而发生变化。因此，当离子特性受到抑制时，在{100}面上的滑移可以更好地发生，在金属性较强的材料中就是这样。

3.9　内　界　面

许多晶体都含有内界面。尽管对于肉眼来说，晶体看起来是一单个的晶体，这些内界面常常可用衍射方法来认识。X射线结构分析的最早研究者利用X射线衍射束的宽度，揭示出甚至是极好的单晶都不是完好的规则结构。研究表明，单晶由大量的“畴”所组成，这些畴是排列方向略有偏离的区域（图3.20a）。两个畴之间的界面形成二维缺陷。而且，层状材料，如黏土或者云母，具有非常混乱的X射线衍射结果，说明在这些固体中存在许多缺陷。通常认为这些缺陷是面缺陷，因为这是构成晶体的层状结构堆垛发生了错误（图3.20b）。

内界面在影响单晶性能方面以多种方式发挥着重要的作用。杂质和其他点缺陷，如自间隙原子和空位等，往往都会聚集在靠近这种界面的地方。此外，由于界面会打破晶体结构的规则性，所以可能发生不常见的原子配位情况，使得杂质原子更容易被容纳。这将反过来导致化学反应性、固溶性和其他物理化学性质的变化，且常常是增强这些性质。

出于能量的原因，晶体中的内界面几乎总是呈平面状。可是这并不是什么规则，在某些环境下还可能出现弯曲的边界。当边界仅仅是金属原子排序变化时，往往发现边界弯曲，对应的类型表征为反相畴界（参见下文内容）。

晶体中的内界面结构无序时，形成扩展缺陷。但是，如果边界变成有序状态时，则它们只是延伸结构的晶胞，因而不再认为是边界或者缺陷（图3.20c）。此外，某些界面能够改变固体的局部组成，如若这种界面大量存在，则它们可以显著地改

变宏观组成。当这些界面呈现出有序状态时，就会形成新系列的化合物。引起组成发生重大变化的界面将在第4章进行阐述。

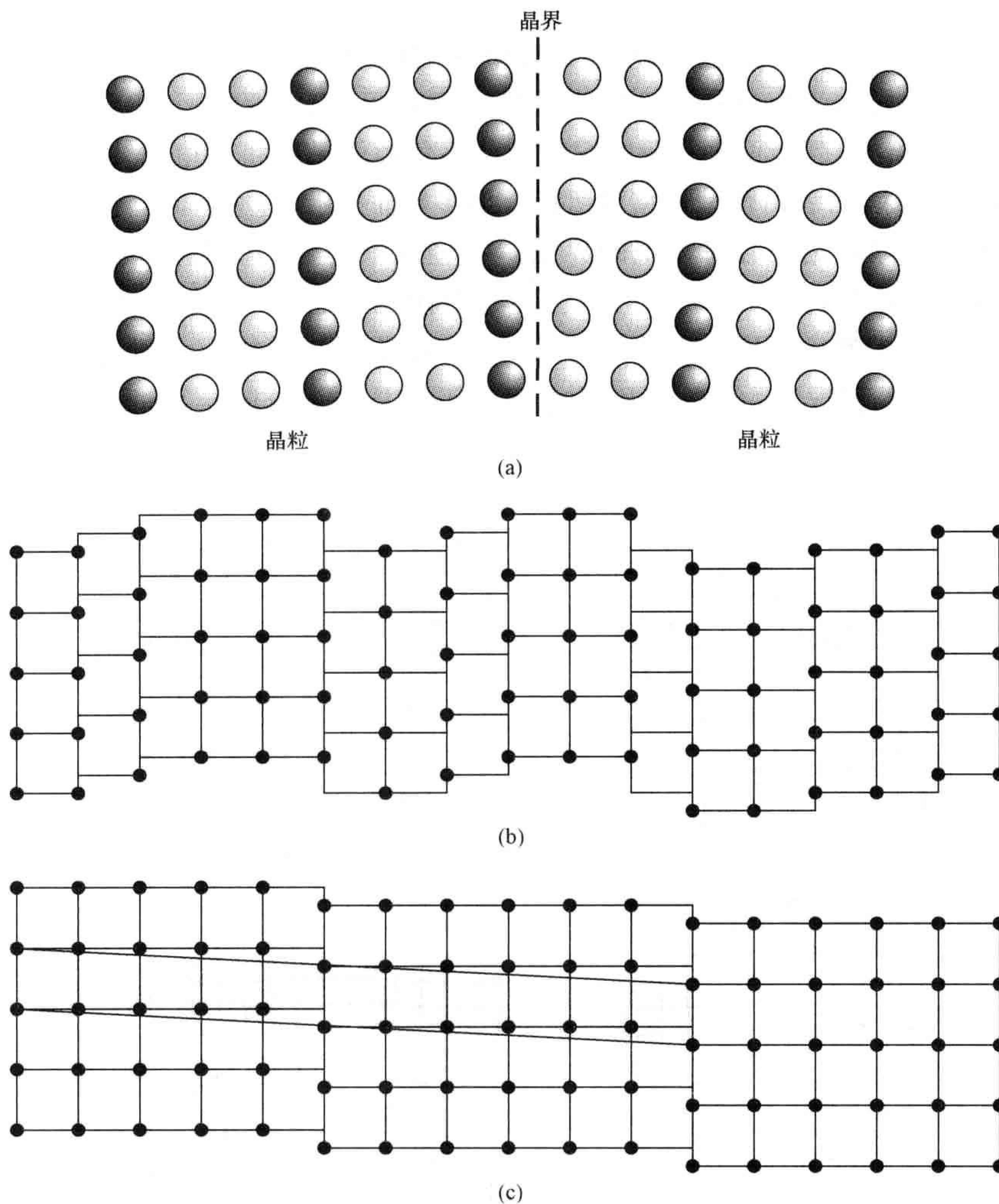


图 3.20 固体中的面缺陷

(a) 排列方向轻微偏离区域或者畴之间的界面；(b) 层状结构固体中的堆垛层错，如在云母或黏土中；(c) "有序面缺陷"融合到晶体中形成新的结构和晶胞(见阴影部分)。

108

3.10 小角晶界

如同前面的章节所述,单晶并不是完整的,而是由轻微错配的畴所构成。这些区域之间的界面称为小角晶界。这些界面的组成是为了消除两个部分之间的不匹配而排成的位错阵列。两种极限情况分别是小角倾侧晶界和小角扭转晶界,前者由刃型位错列组成,后者由螺型位错列组成。许多界面显示出倾侧和扭转的混合特性。

109

小角倾侧晶界是最容易显现的界面。由轻微取向偏差分隔的两个晶区,可画成一套连锁的台阶(图 3.21a)。刃型位错与台阶相吻合。可通过分隔部分的连接使刃型位错的排列显得更清楚些(图 3.21b)。在晶体两个部分之间出现的取向偏差倾侧角为 θ 的情况下,台阶 A 和 C 之间的距离是位错分隔距离的两倍 $2d$,其关系可用下式表达:

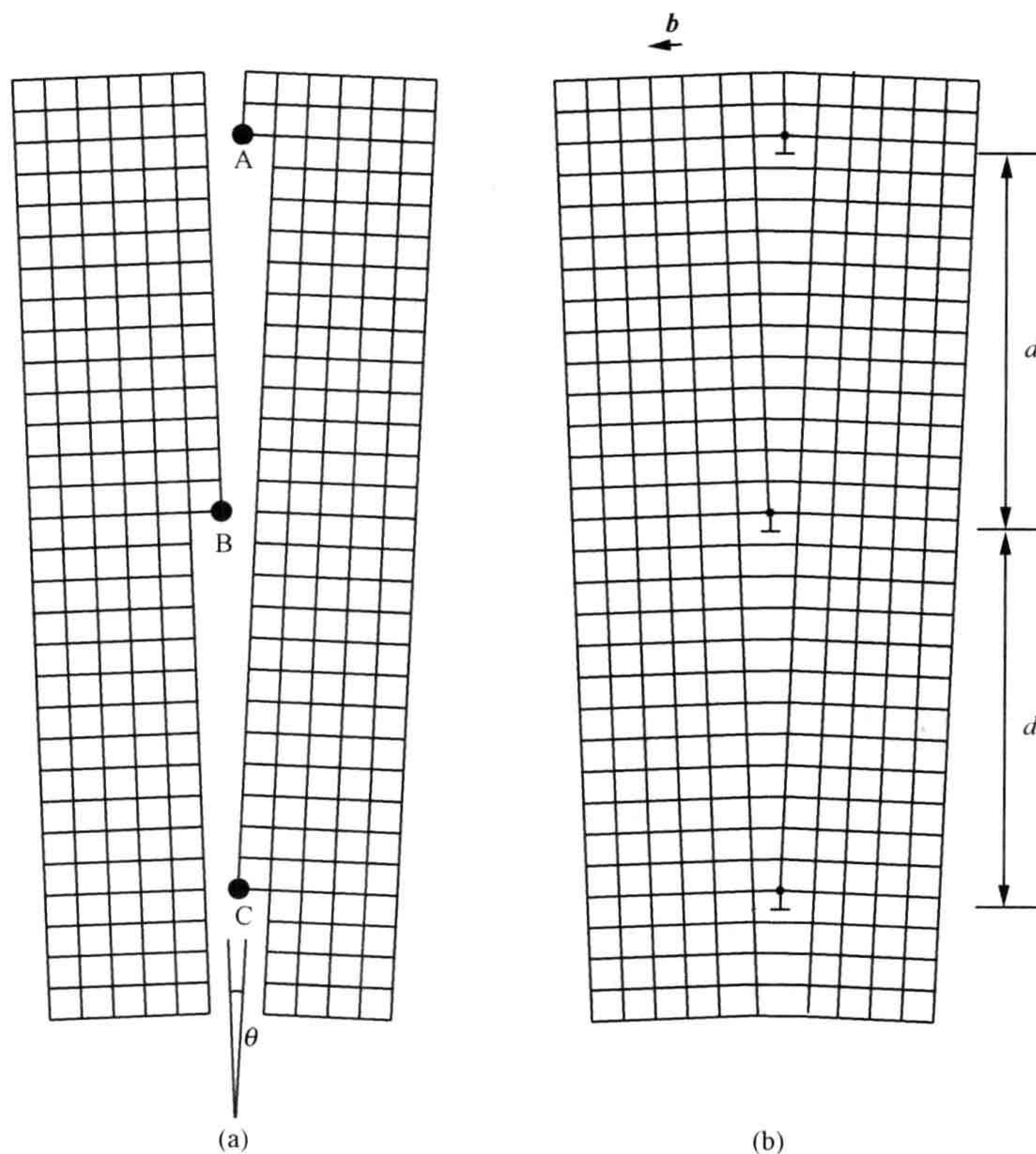


图 3.21 小角晶界

(a) 表示成一系列台阶的晶体中两个取向偏离部分;(b) 由刃型位错排列组成的倾侧界面。两个部分之间的角度取向差为 θ,位错的 Burgers 矢量为 $\boldsymbol{b}$。

$$2d = \frac{\boldsymbol{b}}{\sin(\theta/2)}$$

式中 $\boldsymbol{b}$ 是位错的 Burgers 矢量。对于倾侧的小角度，$\sin(\theta/2)$可用$(\theta/2)$代替（θ 的单位取 rad），因而位错分隔距离为 **110**

$$d \approx \frac{\boldsymbol{b}}{\theta}$$

如果晶体两个部分之间的角度是 $1°$（亦即 $\pi/180$ rad），则位错分隔距离即近似为 17.2 nm。

3.11 孪 晶 界

孪晶是成对孪生的晶体，其中一部分的结晶学方向以通过孪晶界对称中心的反射、扭转或反演的操作方式与另一部分的相关联。孪晶常常可以在矿物试样中见到。当孪晶通过清晰可辨的原子面相连接（情况不总是这样）时，该界面通常叫作接合面(composition plane)。这里仅介绍反射孪晶这一种孪晶，此时晶体的两个相关部分互为镜像（映像，反像）（图 3.22）。关联两个部分的镜面称为孪晶面。这往往就是（但不总是）所谓接合面，晶体的两个镜面相关的部分沿该面接合。多重平行的接合面构成多合孪晶（图 3.23）。

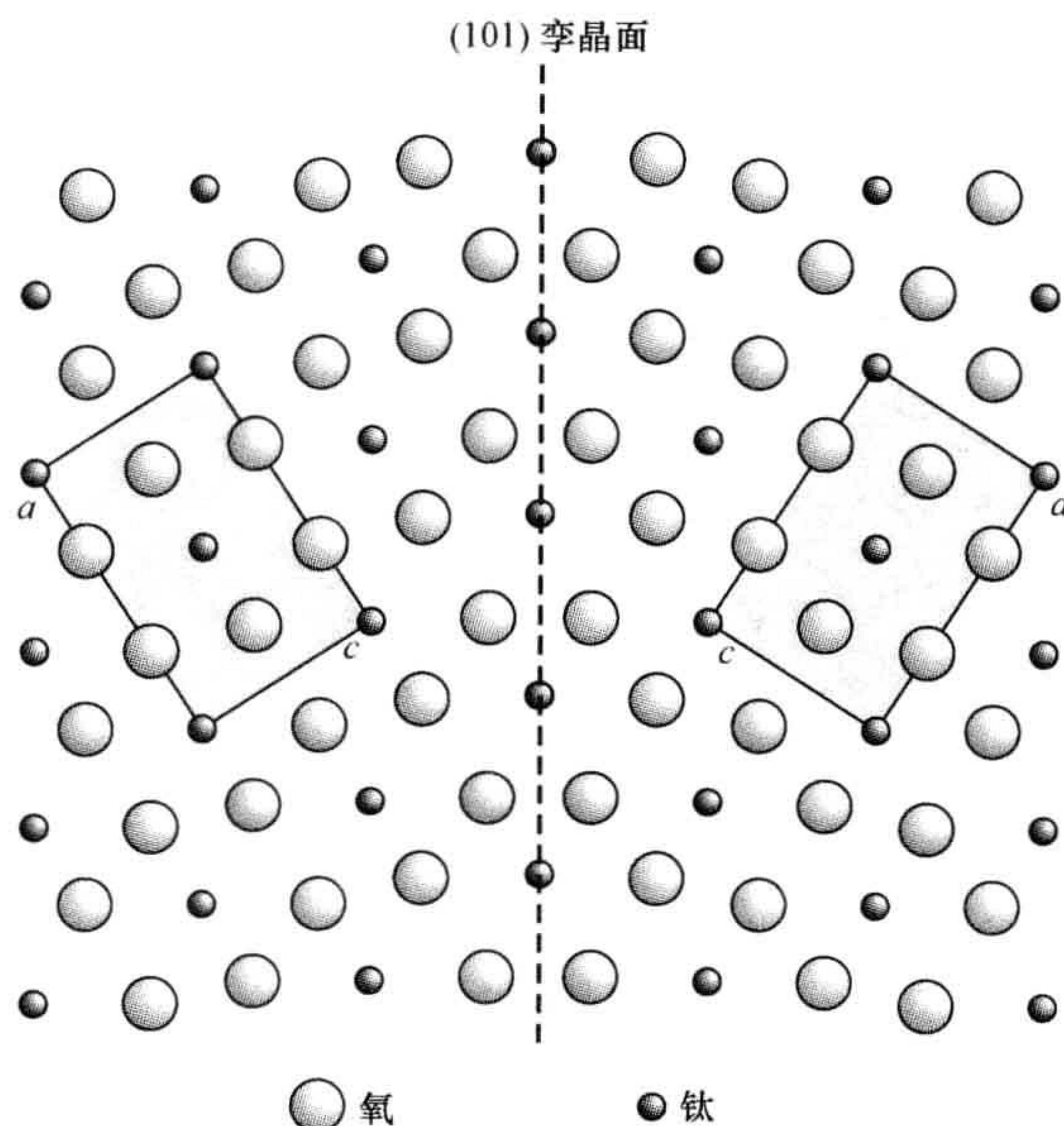


图 3.22 金红石 TiO_2 中的(101)孪晶面

晶体的两个部分通过镜像对称（镜面对称）相关联。阴影为两个部分中的晶胞。

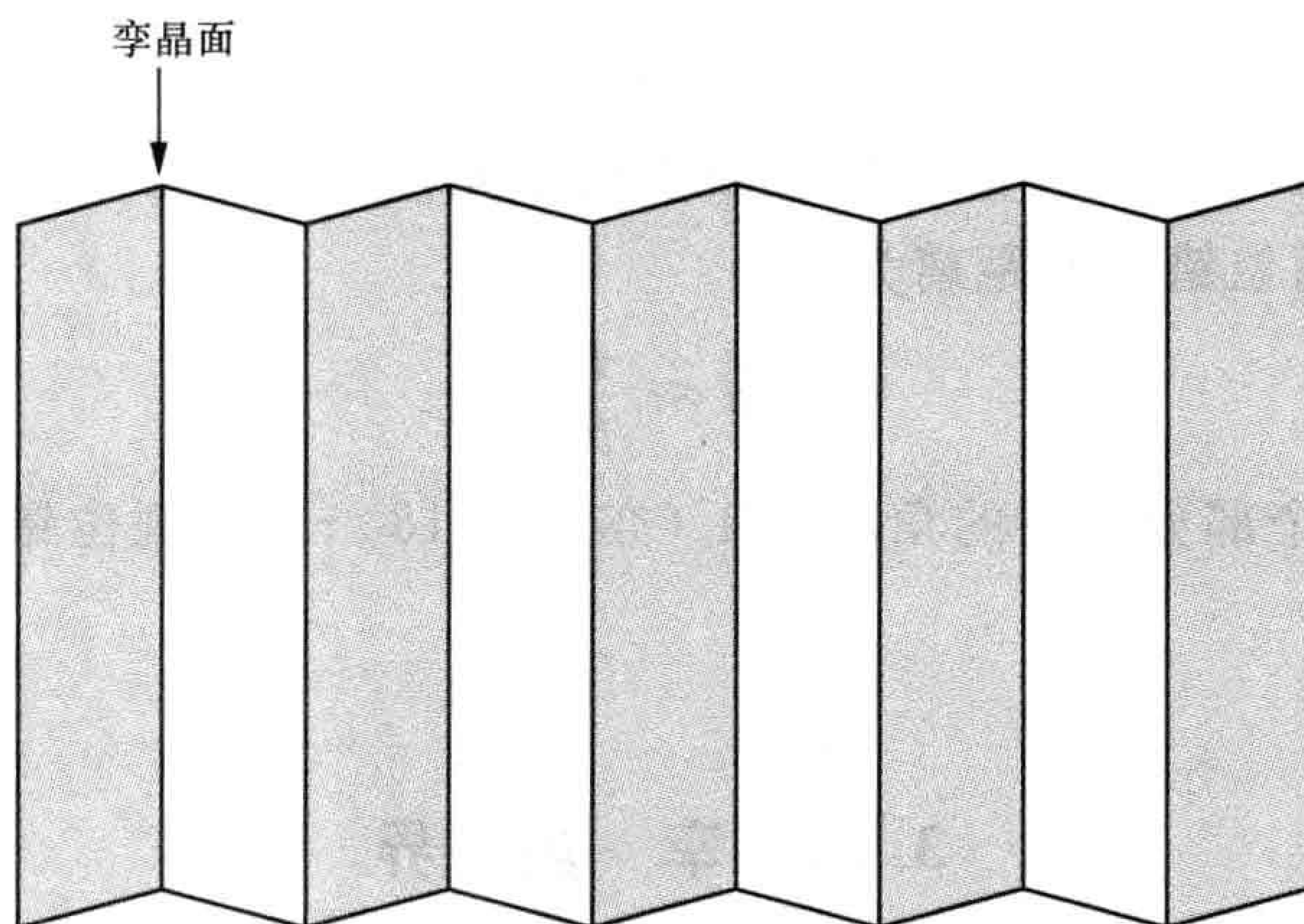


图 3.23 多合孪晶(在微观尺度上的多重孪晶)

111

孪晶的几何性质可仅涉及晶体中的某一组原子,而不是全部的原子。例如,在拉长的负离子密堆积八面体或四面体的正离子位置被有序地占据的情况下,就可遇到这类孪晶的发生。在孪晶面附近负离子密排结构保持不变,孪晶面只用于正离子排列(图 3.24)。这些界面为低能态,并且常常是弯曲的而不是平坦的。在氧化物如尖晶石 $MgAl_2O_4$ 中,正离子以有序的方式分布于某些八面体或四面体的位置上,界面可以仅将四面体的正离子发生的孪晶区分隔开来,或者仅将八面体的正离子发生的孪晶区分隔开来,或者将两者的孪晶区都分隔开来。

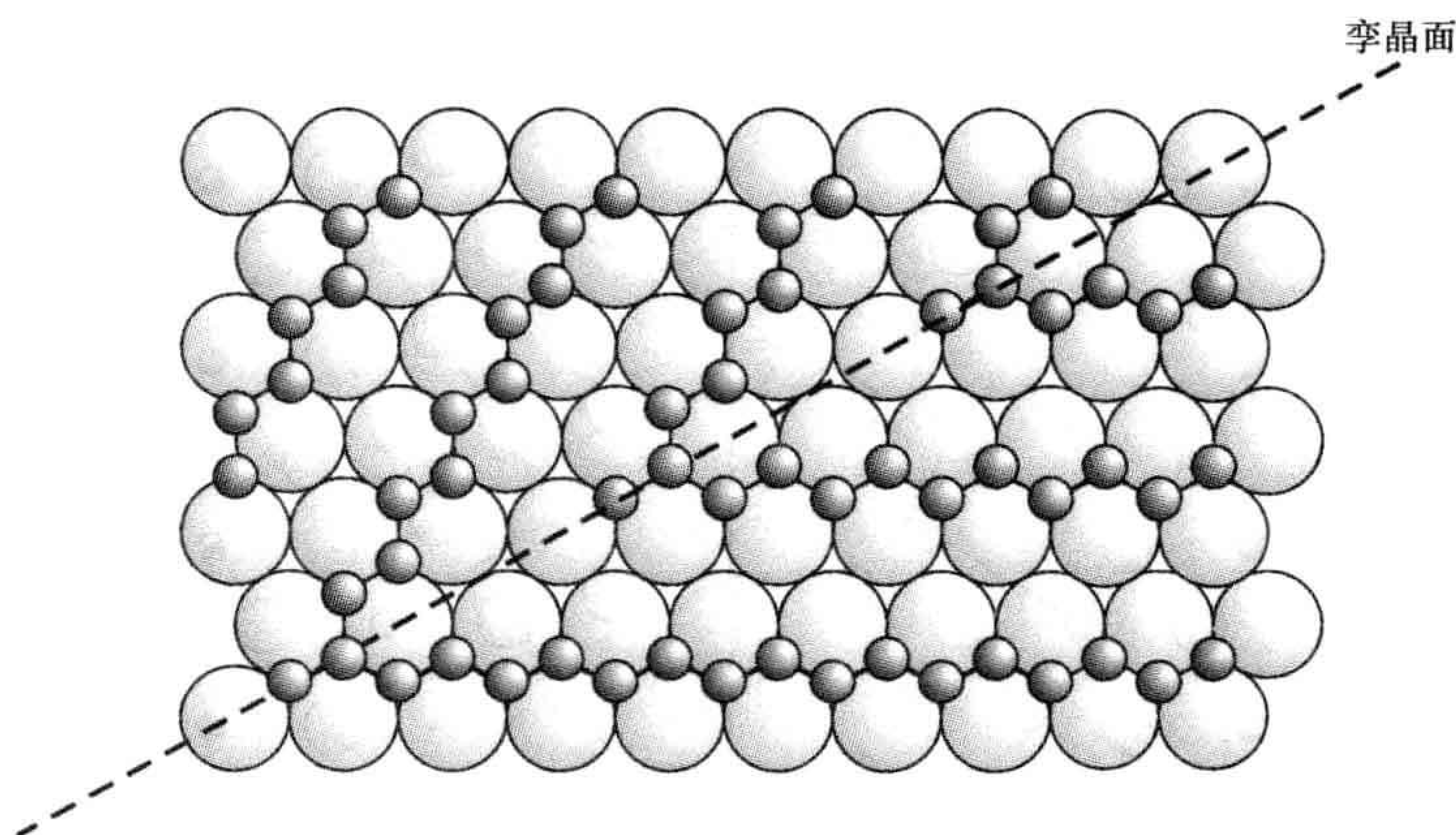


图 3.24 仅影响晶体中一组原子的孪晶

孪晶的形成机制可以有多种方式。孪晶的生长归因于晶体成核时发生的错112排,以致在晶核一侧晶体的方向与另一侧呈孪生成对的关系。这些在后来的晶体生长过程中得以保持。

孪晶也可在完整晶体的许多加工过程中形成。由于切应力作用而引起的晶体变形可以导致形变孪晶(机械孪晶),其有序地形成减小了由此产生的应变。在变形金属中形成形变孪晶已经得到广泛的研究,并已提出许多机制来诠释发生在一种结构和另一种结构之间存在的差异。这些机制往往涉及为引入所需变形量提供低能方式的序列位错通道。 **113**

在非金属晶体中也已经观察到了为减小内应力而形成的形变孪晶。低温下五氧化二钒的轻度还原,产生出在基质中引起显著切应力的被还原氧化物区域,其应力通过针状孪晶的形成而得到减缓(图 3.25)。转变机制可能又一次涉及位错通过基质的通道。 **114**

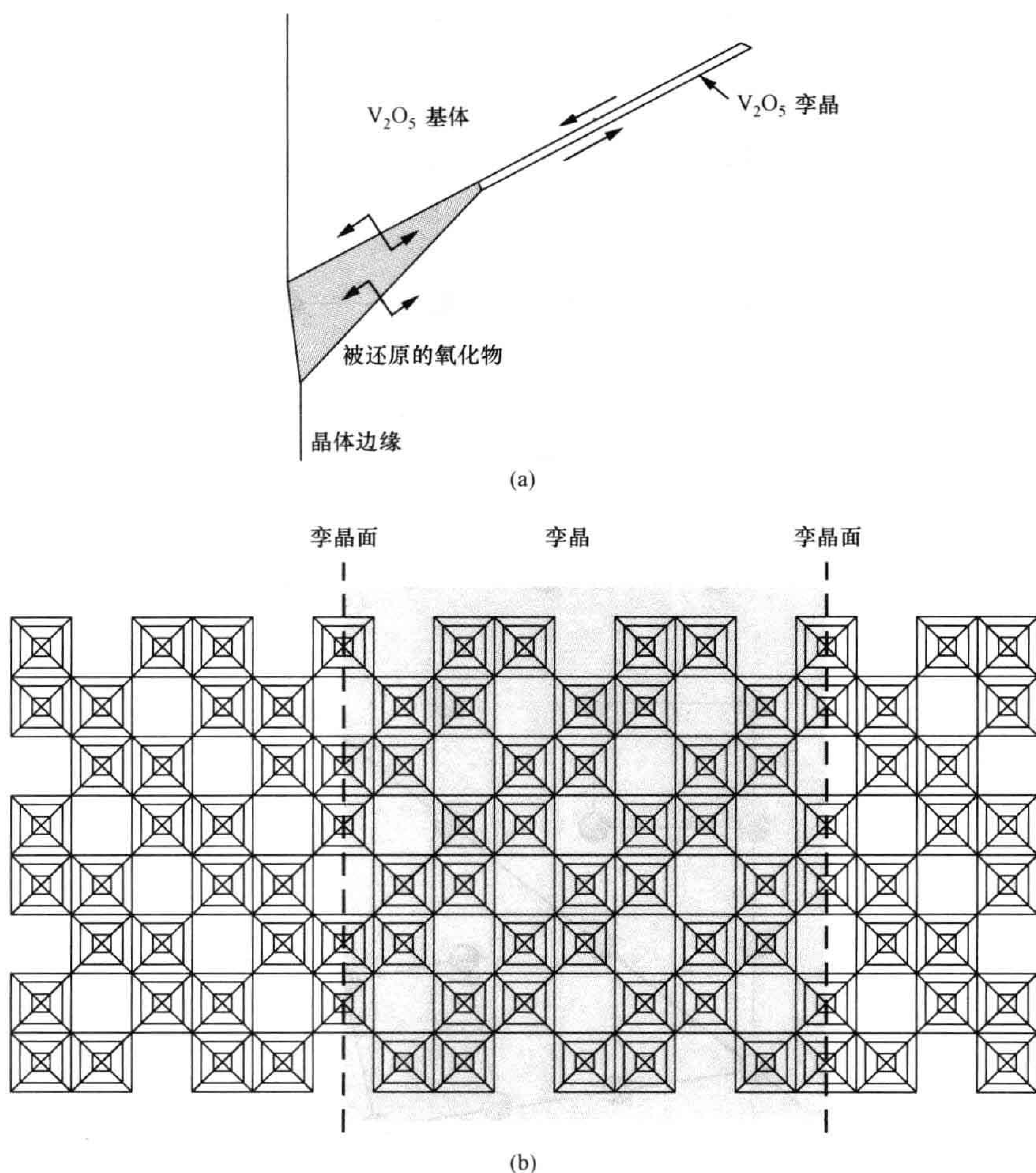


图 3.25 五氧化二钒 V_2O_5 中的形变孪晶

(a) 被还原氧化物尖端处形成的针状孪晶,箭头表示剪切力的方向;(b) 理想化的孪晶结构。

转变孪晶一般发生在高对称的晶体向低对称度转变的场合,比如在冷却过程中。许多晶体在高温下是立方对称晶型,冷却时首先转变成四方(正方)晶型,然后转变成正交(斜方)晶型或单斜对称晶型,往往是作为金属-氧配位多面体发生少量变形的结果。钛酸钡即为一例,其在 120 ℃以上为立方晶体,而在 5～120 ℃之间为四方晶体。在对这种立方晶体通过转变温度进行冷却时,3 根立方轴中的任何一根都可以变成唯一的四方 c 轴(图 3.26)。最简单的情形是指定{110}面为孪晶

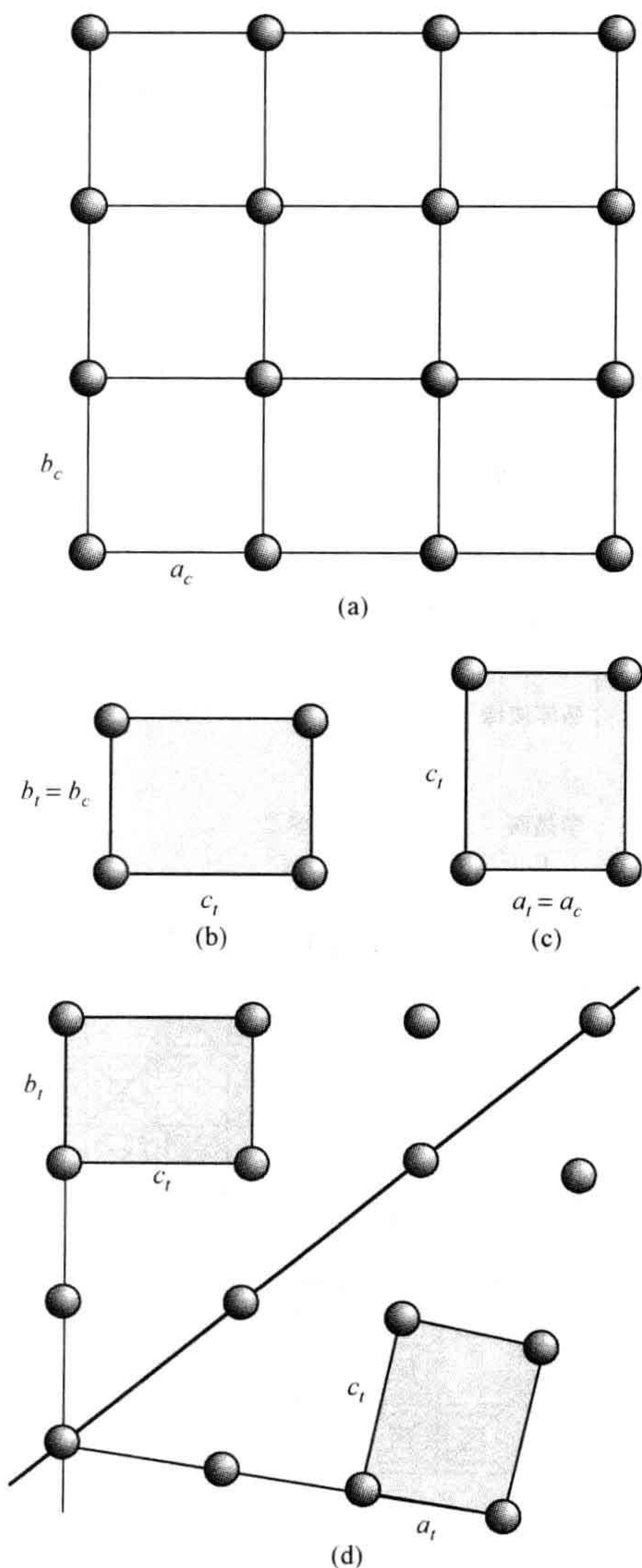


图 3.26 转变孪晶

立方晶体(a) 当某一轴线的长度发生变化时(b,c) 会在冷却过程中变成四方晶体;(d) 通过形成孪晶而使上述过程产生的变形达到最小。

面。但是,晶胞尺度的变化意味着在孪晶界上要产生显著的应变,而且该应变随着温度减低而增大,因为材料变得"更四方晶体"了。为了尽可能地减少应变,晶体在许多位面上趋于生成孪晶,以使整个体积变化保持在最小值,从而形成一个具有复杂孪晶结构的晶体,其具体结构随材料的不同而改变。这样的区域也被称作畴,尤其是在铁电晶体中(参见第 3.13 节)。

在某些情况下孪晶面可以改变晶体的组成,将在第 4 章介绍。

3.12 反相畴界

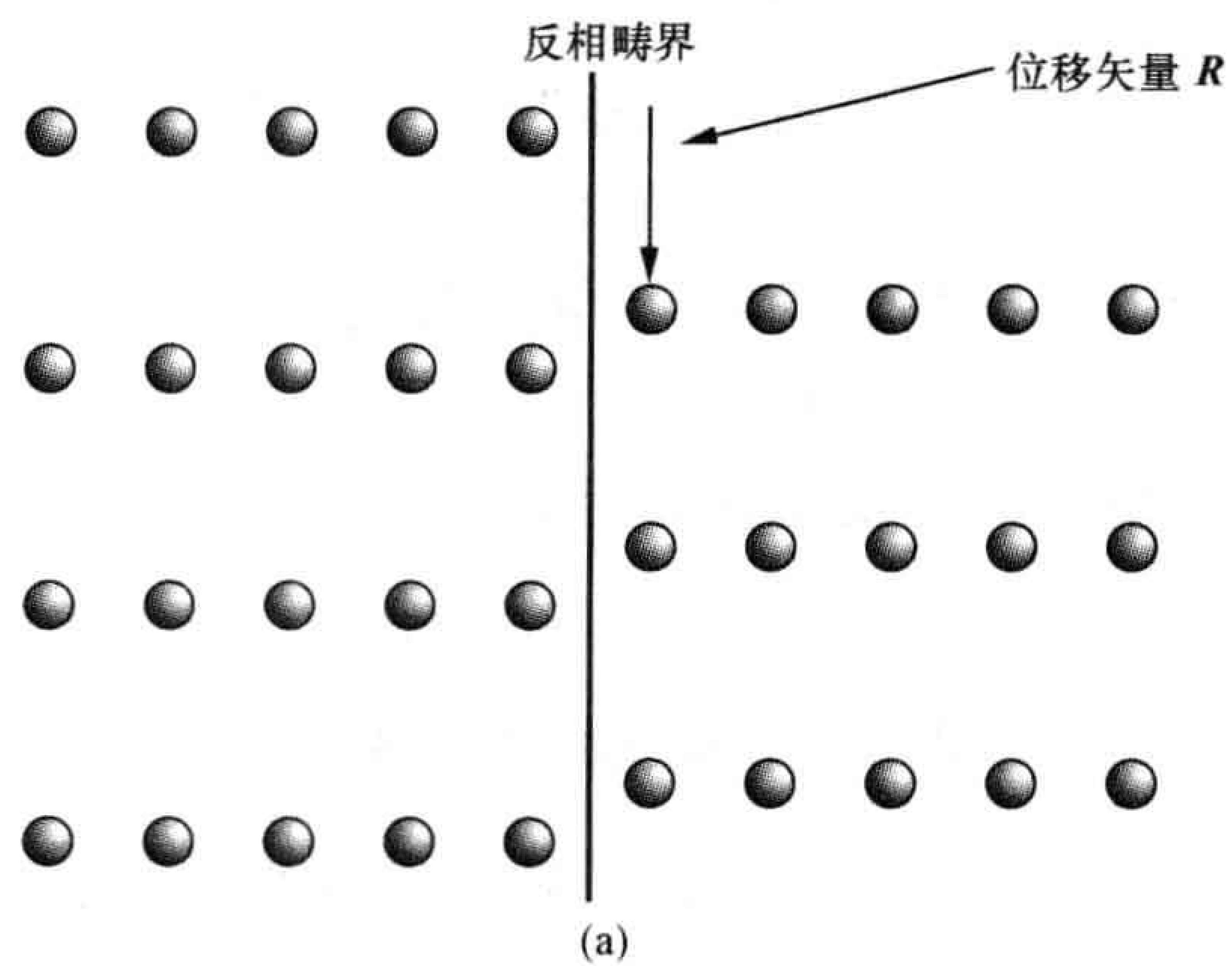
反相畴界(APBs)是晶体内部的位移界面。在晶体中产生反相畴界的晶体学操作,即是晶体中某一部分相对于另一部分发生一个平行于两部分界面的位移,其位移矢量为 ***R***(图 3.27)。而形成孪晶的晶体学操作则是反射(映像)(在上面考虑过的例子中)。

立方密堆积金属晶体(如金属铜)中的反相畴界与由于不全位错的运动而导致的层错是一样的(参见第 3.5 节),此时的"反相畴界"和"层错"这两个术语可以互换使用。立方密堆积金属原子的堆垛次序…ABCABCABC…被打断,将形成…ABC**AC**ABC…的排序,这里反相畴界位于粗体所示类型的原子层之间。因为在晶体发生塑性变形的过程中可出现这些特点,所以它们常常被叫作变形层错。如果立方密堆积晶体中的空位环发生坍塌,会出现类似的…ABC**AC**ABC…排序(参见第 3.7 节)。立方密堆积金属晶体中的间隙原子也可在密排面上发生聚集而形成反相畴界。在这种情况下,密排次序将变成…ABCABC**ACB**CABCABC…。此时堆垛次序的两个变化都会发生。

在基于金属原子六方密堆积结构的金属中,会形成类似的反相畴界,比如在金属镁中就是这样。空位在某一个密排金属原子面上聚积,形成空位环,接着发生坍塌,这将形成一个假想的…ABA**BB**ABAB…排序。这种排列不会稳定,因为两个 B 层毗邻在一起。用平行于层错面的矢量对晶体的某一部分作平移,将形成堆垛次序为…ABA**BC**BCB…的反相畴界。间隙原子分布在密排面上聚积,将会导致…ABAB**AA**BABAB…的初始排序,该排序由于同样的原因而不稳定。用平行于层错的矢量对晶体作部分平移,可得到反相畴界排序…ABAB**AB**CBCBC…。

如同孪晶面的情况那样,反相关联只会影响结构中的某一部分,例如,只影响到正离子亚晶格,而负离子亚晶格没有变化。这在可以将负离子排列考虑成由密排离子组成时是特别普遍的,此时负离子排列借助于反相畴界而保持不变(图 3.28)。

因为描述反相畴界的矢量总是平行于界面的,所以决不会涉及任何的组成变化。



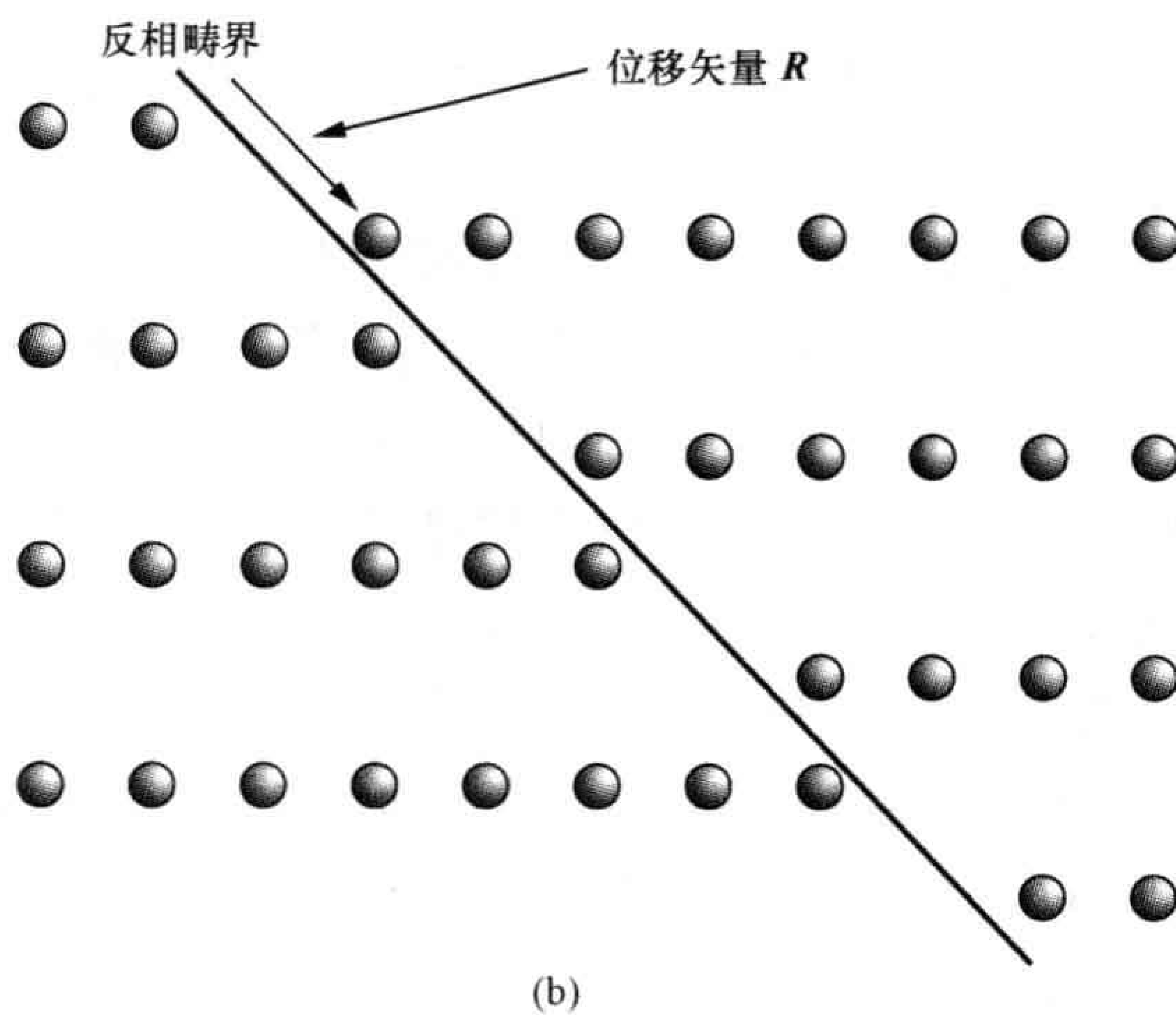


图 3.27 反相畴界

(a),(b) 当晶体的一部分相对于另一部分以平行于界面的位移矢量发生位移时,即形成反相畴界。

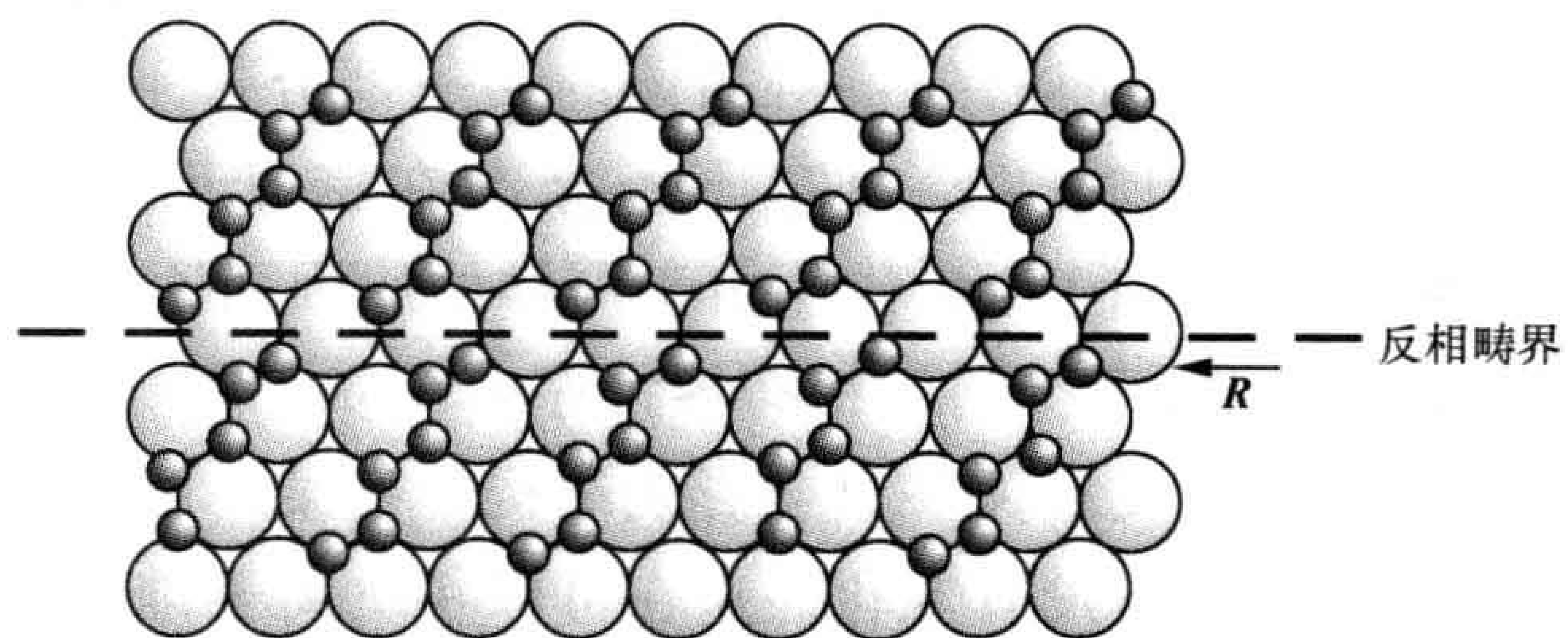


图 3.28 只影响晶体中某一原子类型的反相畴界

3.13 畴和铁性体材料

116

3.13.1 磁结构

含有未成对电子的原子具有磁偶极。不是特别精确地说，这些偶极子可视为是附着在不同原子之上的微观棒状磁体。从缺陷的观点来看，大多数重要的磁结构都显示了长程序，在这种长程序中，出现的磁缺陷与晶体中类似。本节介绍磁结构方面的面缺陷，其他形式的磁缺陷将在第 9 章阐述。

磁结构最重要的长程序有 3 种形式(图 3.29)。铁磁材料是那些固体中的磁偶极子在大距离范围内呈相互平行排列的材料(图 3.29a)。在反铁磁化合物中，作为基元的磁偶极子则是以反平行的方式进行排列的(图 3.29b)。还有一类重要的固体中存在 2 种不同的磁偶极子，其中一种大于另一种。当这些磁偶极子作反平行排列时，其行为表现很像铁磁材料(图 3.29c)，称其为亚铁磁材料。

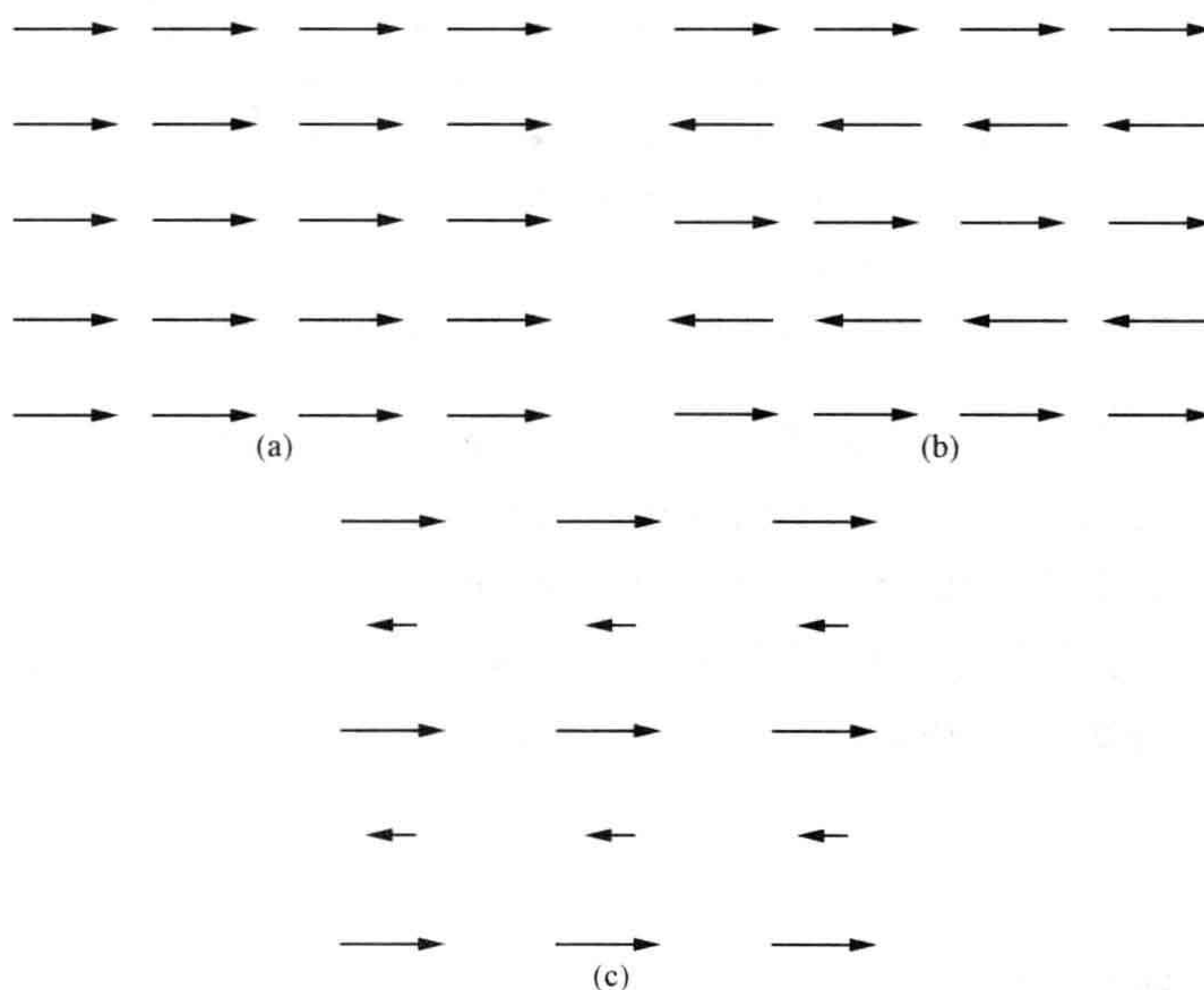


图 3.29 用箭头表示的磁偶极子的有序排列
(a) 铁磁性排序；(b) 反铁磁性排序；(c) 亚铁磁性排序。

磁偶极子之间的交互作用有 2 种主要类型：静电相互作用和偶极-偶极相互作用。如果将这 2 种相互作用进行比较，发现在短距离范围内静电力是最重要的，平行自旋的排列具有的能态最低。当离开任一偶极子的距离增大时，短程静电相互作用就降低到偶极-偶极相互作用之下。在这一距离，系统可通过逆转其自旋的

方式而降低其能量。由于这个缘故,材料的磁结构被打碎成磁畴,称为 Weiss(外斯)畴。这些畴都是磁性均一的区域,其内各个偶极子上的磁矩都指向同一方向。但一个畴和下一个畴的磁矩所指方向是不同的(图 3.30)。畴之间的界面形成磁性排列方面的缺陷。

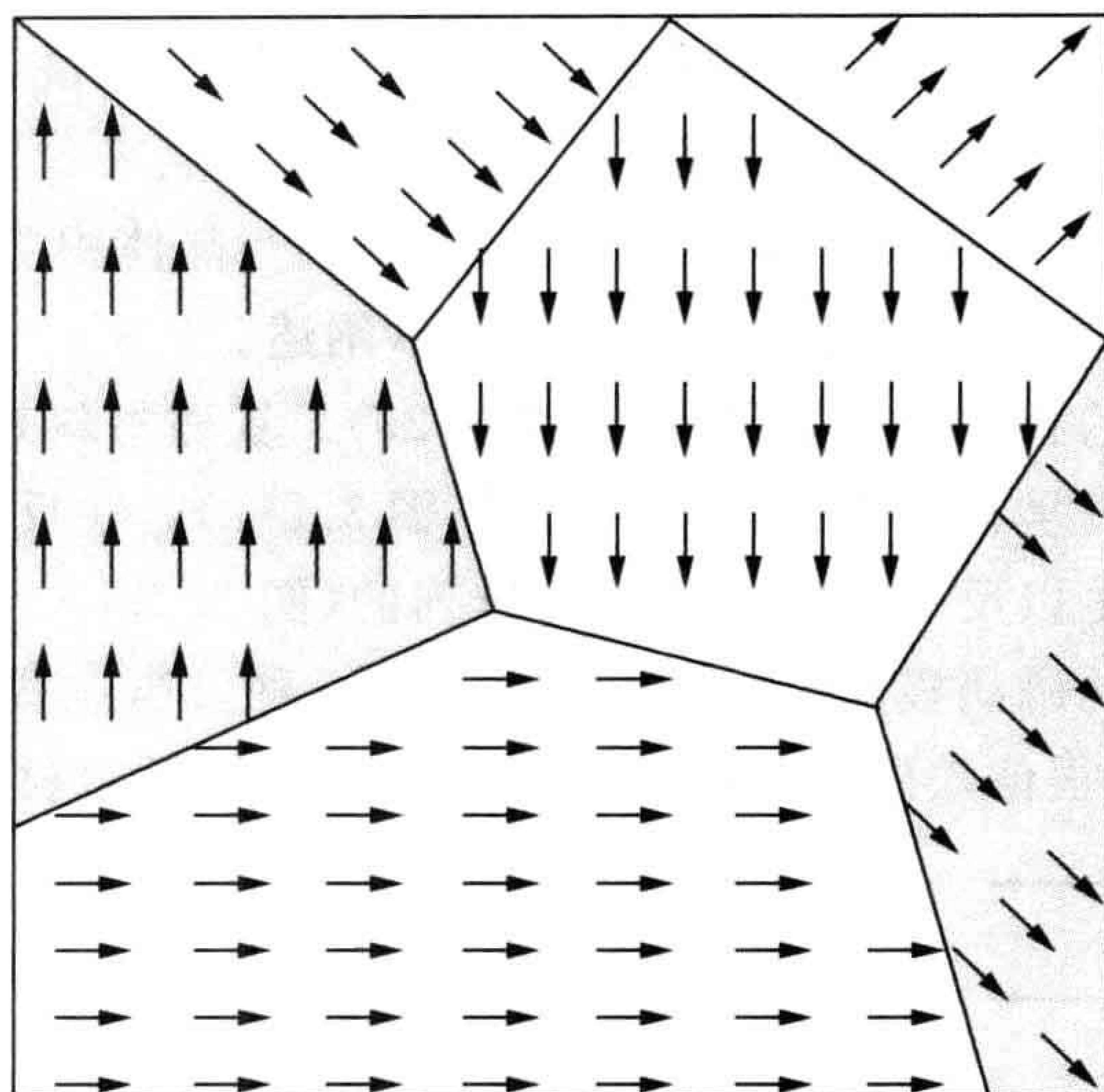


图 3.30 铁磁晶体中的磁畴示意图

在各个畴中用箭头表示的磁偶极子呈平行排列。结构中的畴壁构成(近似地)面缺陷。

118

从一个畴到其邻接畴的磁矩排列不是突变的,这取决于静电相互作用与偶极子相互作用之间的平衡。实践中,发现偶极子取向是在几百个原子直径的距离范围逐渐变化而形成畴壁或 Bloch(布洛赫)畴壁的。严格地说,畴壁并不是面缺陷,但以这种方式来考虑它们往往来得方便。畴的几何性质也取决于晶体结构。这是因为磁矩在某些晶体学方向上的排列比其他方向更容易。例如,磁铁中的磁偶极子优先选择沿着立方轴〈100〉进行排列,而畴壁往往是位于{100}面上。

3.13.2 铁电结构

铁电晶体不同于铁磁晶体,因为其包含的是电偶极子而不是磁偶极子。各个电偶极子以类似于磁偶极子的方式发生交互作用,短程的静电相互作用与长程的偶极-偶极相互作用之间的平衡导致在铁电晶体中形成畴结构(图 3.31)。铁电畴壁一般比磁畴壁薄得多。

生成反铁电晶体的反平行偶极子排序也会经常遇到。电偶极子排序的其他形式没有这么容易表征,但出现的是与磁性材料中类似的情形。

在高于 Curie(居里)温度 T_C时,铁电行为消失,材料进入所谓顺电态,在该状态下材料就像正常的绝缘体。

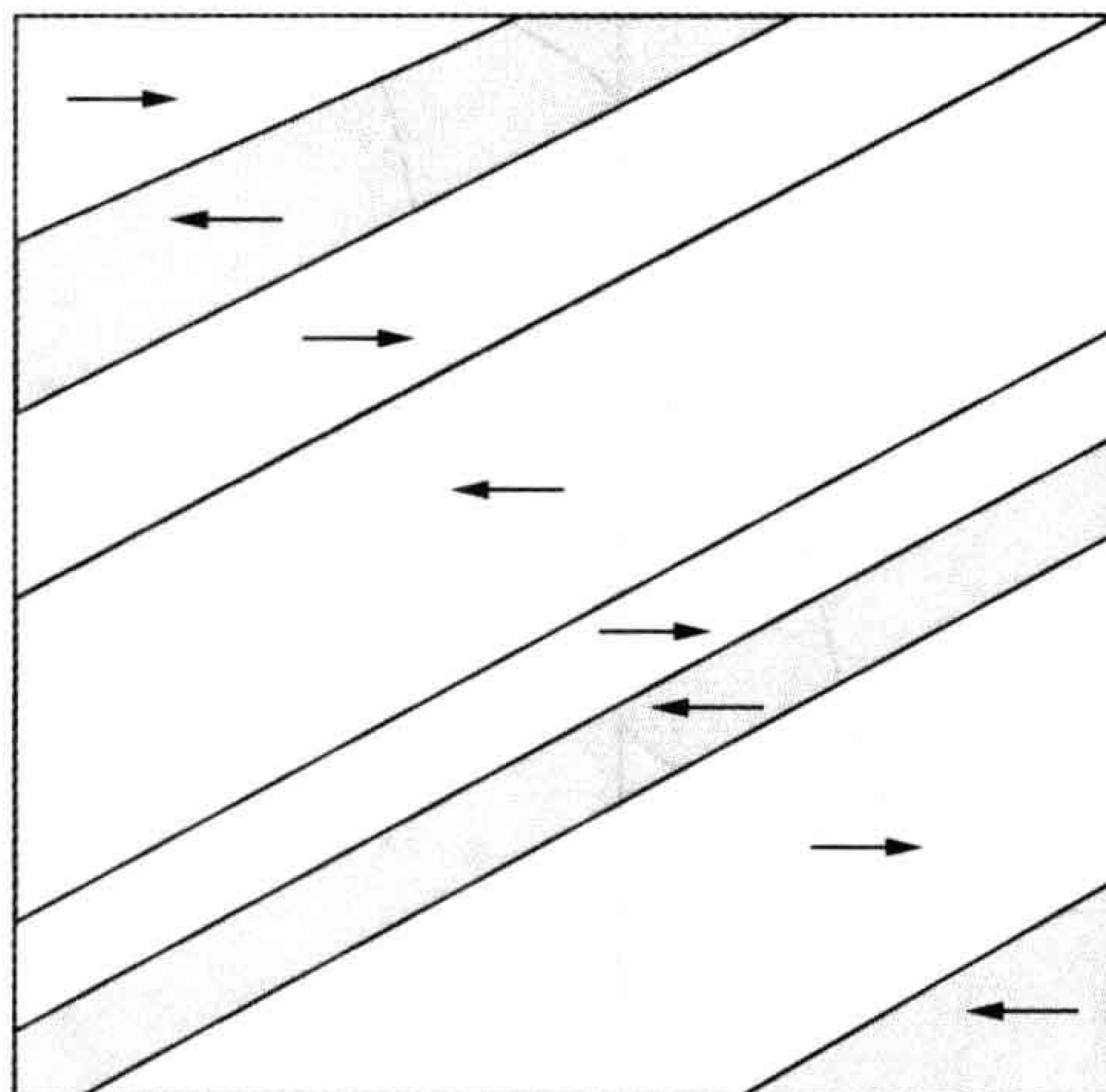


图 3.31 铁电晶体中的畴示意图
电偶极子(用箭头表示)可取两个方向中的一个。

3.13.3 铁性体结构

119

一般地,铁电晶体或铁磁晶体将由等量的在晶体对称性允许的所有等价方向上取向的畴所组成。铁磁材料和铁电材料(以及相关材料)的界定特征都是偶极子的方向可以通过外部场的作用而改变或者转换,以致应用适当的磁场或者电场可以改变试样的整体磁化状态或电极化状态。在上述两种情况的任一情形中,作为外加场的函数的磁化曲线或极化曲线的形式是滞后回线,磁滞回线或电滞回线(图3.32)。在回线的极端,所有偶极子指向同一方向。许多磁性材料和铁电材料的实用性就集中在这一转换能力上。

铁磁材料和铁电材料只是许多含有由可转换单元构成的畴的材料中的两个例子。这类固体称为铁性体材料,在常态下都显示出畴界。这些材料包括畴结构可通过机械应力作用而发生转变的铁弹晶体。在所有这样的材料中,畴壁发挥的作用如同遍及整个固体的面缺陷。

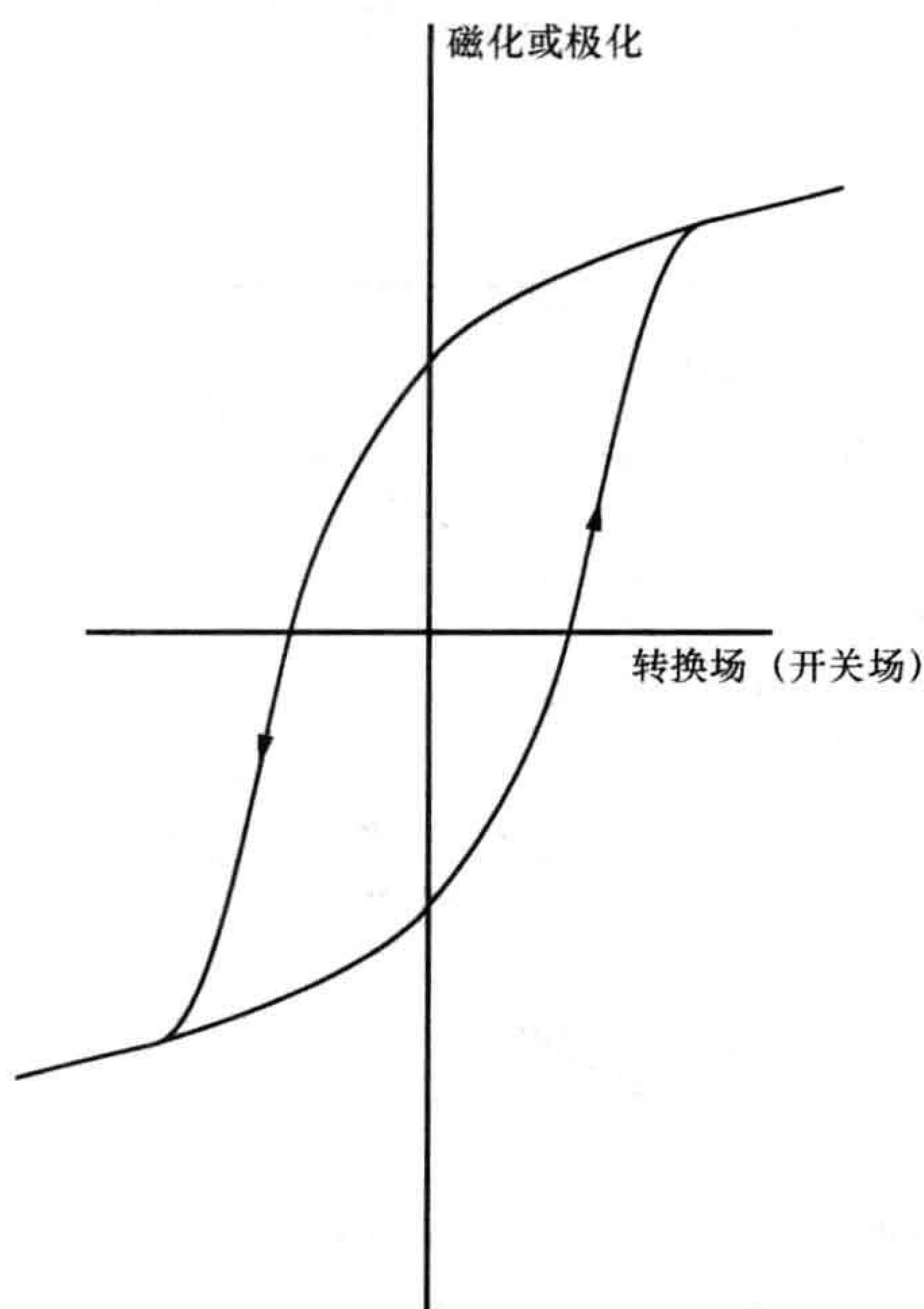


图 3.32　铁磁晶体磁化或铁电晶体极化关于外加转换磁场或电场的滞后(磁滞或电滞)行为

120

3.14　外表面和晶界(晶粒边界,晶粒间界)

晶体中最重要的面缺陷往往是其外部表面。这些外表面可以控制化学反应性,作为像催化剂或者过滤器这类用途的固体需有大的表面积以发挥其功能。腐蚀过程中的反应速率常常决定于暴露在腐蚀剂中的表面积大小。(表面物理和化学尽管很有吸引力,但在本书的范围内不可能作进一步的讨论。)

大多数金属和陶瓷在其常态下都是多晶体。多晶体由许多相互连接的小晶体所组成,这些小晶体通常叫作晶粒(图 3.33)。构成固体的晶粒表面形貌往往与大晶体的外表面相似。

表面的性质将取决于什么样的原子暴露在外面。例如,具有氯化钠结构的晶体表面可以由两种原子共同构成,如在{100}面上(图 3.34a);或者仅仅由某一种类的原子所构成,如在{111}面上(图 3.34b 和 c)。但需记住,清洁而未被污染的表面是根本不存在的,除非制备条件得到非常仔细而精密的控制。吸附的气体,特别是水蒸气,总是会附着在处于空气环境中的固体表面上,这导致了固体化学和物理性能的改变。

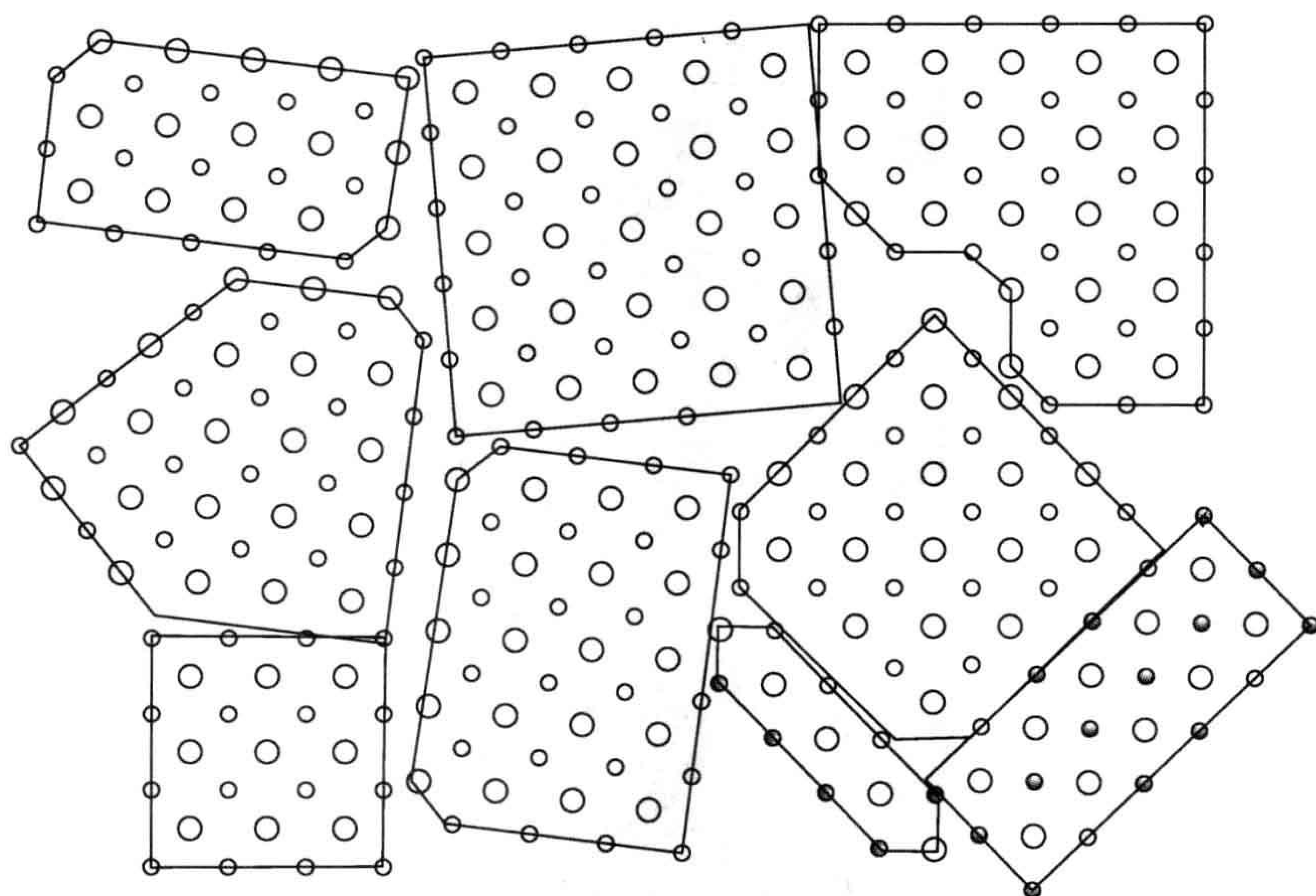


图 3.33 由某一结构的微晶所组成的多晶体示意图

多晶材料的行为常常受制于其内部微小晶粒之间的边界,这种边界称为晶粒边界或晶粒间界,简称晶界。在金属中,晶界阻止了位错的运动,减小了晶体的延展性,引起力学性能方面的变硬和变脆。晶界的结合力总是要比晶体基质的弱,因此许多脆性固体的力学强度受制于晶界,而不是反映构成固体的微晶本质强度。**121** 但单晶往往通过解理的方式而产生断裂,沿着结合键相对较弱的晶面分离。多晶材料可以按照两种方式断裂。横穿其中微晶颗粒的断裂与晶体解理密切相关,称 **122** 为穿晶断裂(transgranular fracture 或 transcrystalline fracture)。或者,如果最薄弱的部分是微晶颗粒之间的边界区域时,断裂表面就沿着微晶颗粒之间的边界发展。这叫作晶间断裂(intergranular fracture)。

晶界对于多晶固体的电性能有着重大的影响,在许多器件中都发挥了良好的作用,这些将在下文进行介绍。在绝缘材料中,晶界的作用是改变陶瓷的电容。这一作用往往对空气中的水蒸气或其他气体成分敏感,因为当这些气体成分吸附到陶瓷上时会改变陶瓷的电容。电容的变化可以测量,因而这种材料能够用作湿度或气体传感器。

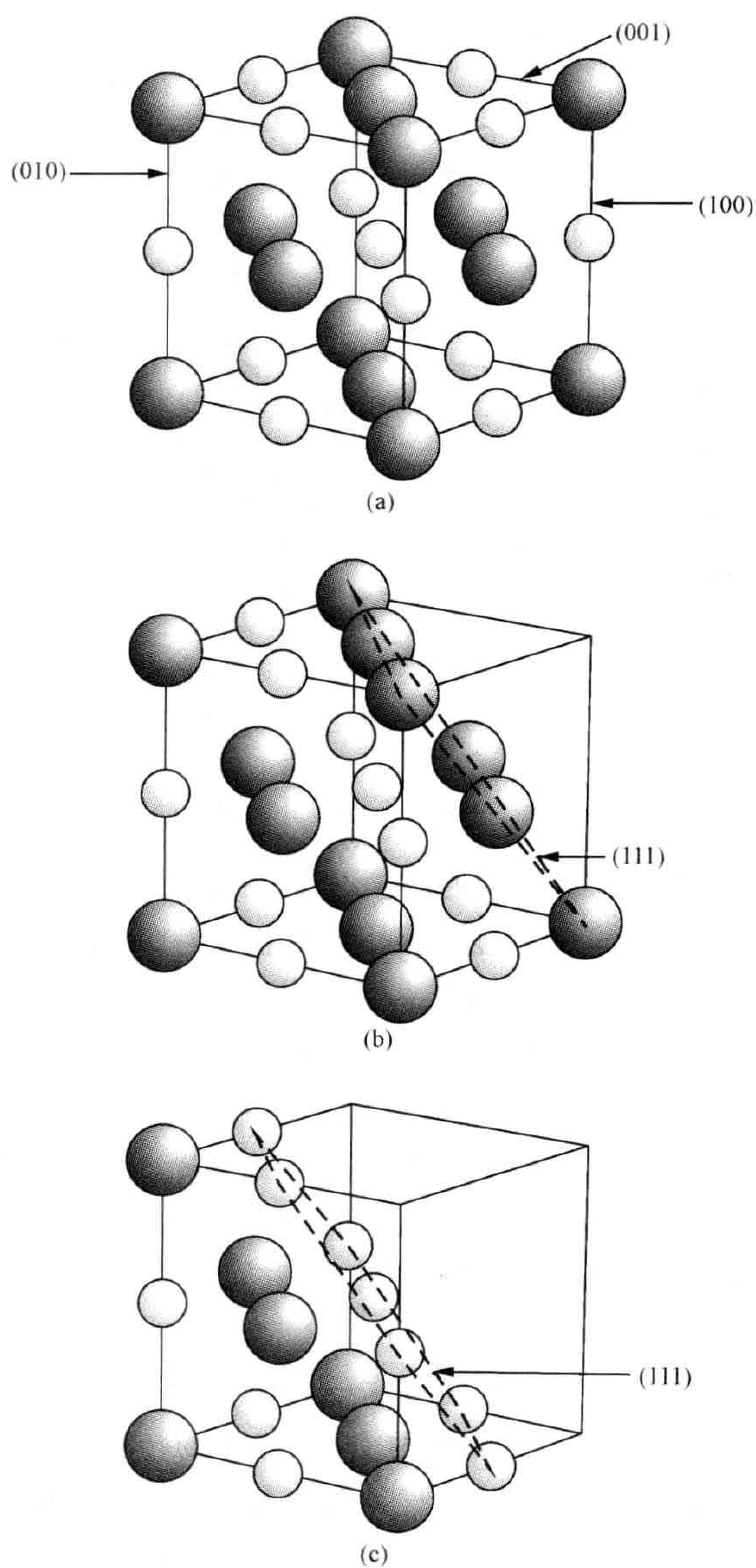


图 3.34 氯化钠型晶面

{100}型面含有两种原子(a)而{111}型面则只含某一种原子(b)或另一种原子(c)。

3.14.1 多晶体的光学特性

晶界的存在对材料的外观形貌具有显著的影响。被压缩并加热结合成块状固

体的粉末小球是不透明的。如果基质微晶粒子是透明的,则小球由于光线从许多内部界面反射而显示出白色。有色微晶密实体的外观是各个微晶粒子颜色不透明的视觉形式,红宝石为红色,氧化镍为绿色(参见第 9.7 节)。

透明或半透明的多晶陶瓷体的制备可通过仔细的工艺控制并尽可能地排除内部晶界。已经通过这种方式得到了许多力学强度高或者是很耐高温的材料,此时透明性是一个巨大的优势。这些化合物包括的材料如氮氧化铝,其名义成分为 $Al_{23}O_{27}N_5$,用作透明的装甲窗,还有如用作难熔透明窗口的 SiAlON 陶瓷(SiO_2-SiN-Al_2O_3-AlN 系陶瓷)以及用作钠灯透明外罩的氧化铝 Al_2O_3等。

通过陶瓷体的精密加工处理可获得透明性。为了达到这一目标,要仔细地挑选添加剂,陶瓷粉末加添加剂的混合物通常在高压下加热,一般为 40 MPa 下于 1500～2000 ℃加热数个小时。添加剂的作用是辅助粒子的烧结,尤其是防止颗粒之间产生空洞。但是,添加剂被完全吸收到固体粒子内部且不在晶界处形成析出物也是重要的方面,因为空洞和析出物两者都会使得光线发生散射,从而降低透明度。如果最后的材料是由形状规则且尺度相似的晶体所构成,就可获得最大的透明度。

3.14.2　界面电子特性

与晶体块体比较,晶粒间的表面通常为电势提高的区域,因而穿越界面会出现传导的势垒。这些晶界潜势称为 Schottky 势垒。势垒的大小和形式敏感地取决于接触的物质。

在半导体和金属之间形成的势垒最容易被理解。当金属与半导体发生接触时,电子会从金属流向半导体,或者从半导体流向金属,这取决于穿越界面的相对能级高低。比如说,假设金属的 Fermi(费米)能级低于半导体中的 Fermi 能级(图 3.35a)。此时电子将从半导体传输到金属,直至界面处的 Fermi 能级相等。电子从半导体的迁移在其表面形成一个相对于主体带正电荷的区域,这将减慢并最终阻止进一步的电子迁移。这种电迁移导致的电势之所以产生,是因为半导体表面变成荷正电而金属表面变成荷负电的了。这造成半导体中的能带在界面区域发生一种被称为能带弯曲的变形情形(图 3.35b)。能带弯曲的程度以及势垒的高度决定于迁移电子的来源以及表面区域的缺陷结构。如果电子迁移源自表面而不是体相,则势垒高度一般会减小或者消除。 **123** **124**

当半导体晶粒与金属、半导体或绝缘体(图 3.35c)发生接触时,正常情况下都会出现能带弯曲,而晶界势垒是多晶体的正常组成部分。它们的作用是减慢电子的迁移,增大固体的电阻率。电子可以通过两种途径克服晶界势垒。在低电势的情况下,电子迁移在本质上为扩散过程,一些具有足够能量的电子可以跳过势垒。

但当电势增加时，在某些点将会有另外一种机制来发挥作用，电子可以通过隧道效应直接通过势垒。在该点传导性显著提高。

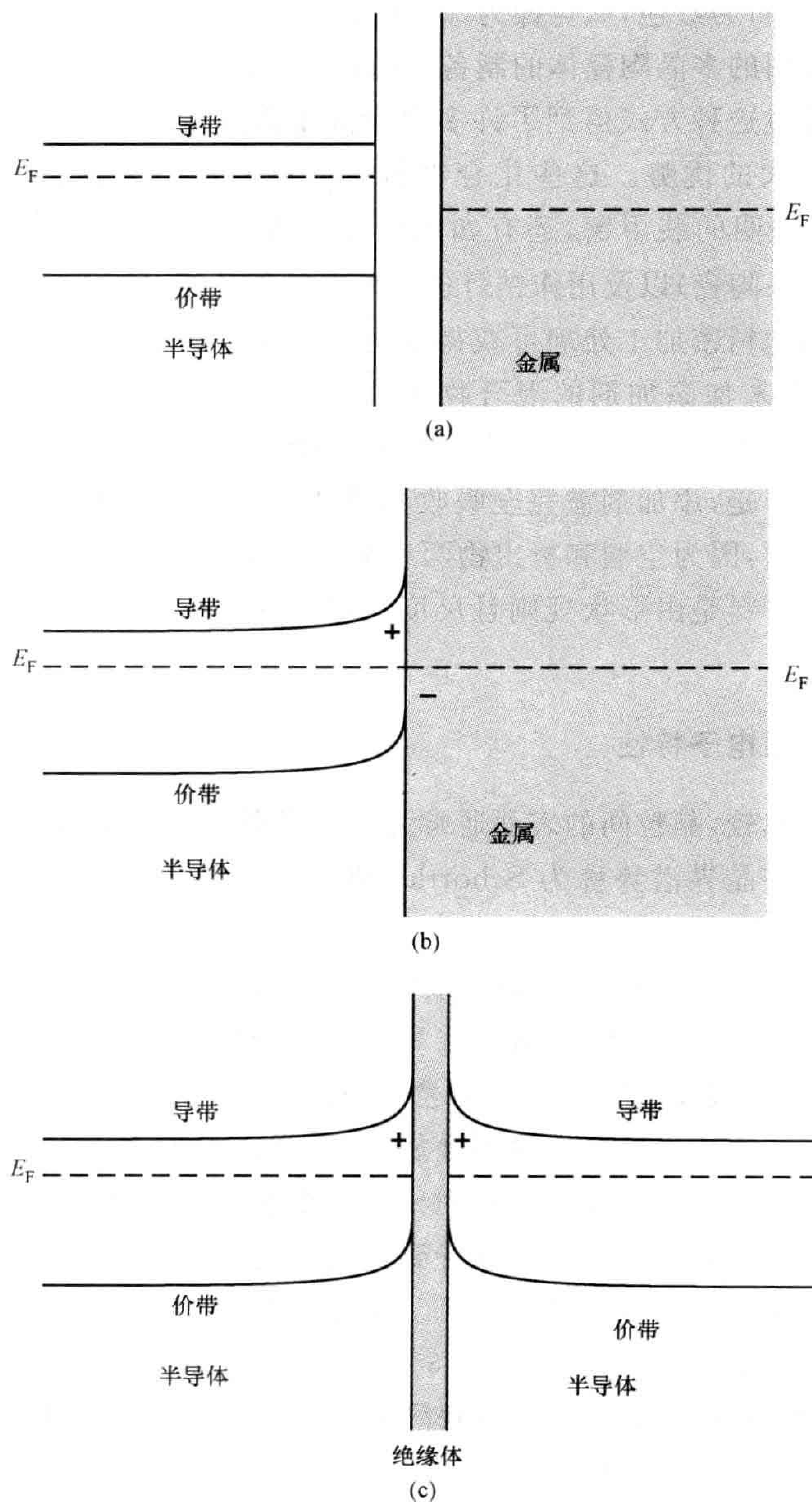


图 3.35 Schottky 势垒的形成

(a) 分隔的半导体和金属；(b) 半导体和金属接触时在界面上形成 Schottky 势垒；(c) 在由绝缘层分隔开来的半导体晶粒之间也能够形成 Schottky 势垒。

3.14.3　压敏电阻

氧化锌(ZnO)压敏电阻(压敏电阻的英文单词 varistor 为可变电阻的英文词组 variable resistor 的缩写形式)的工作过程主要是通过晶界缺陷发挥作用。压敏电阻在电场强度比较低的情况下表现得像是绝缘体或差的半导体,但在临界击穿电压下其电阻极大地减小,此时材料表现得像是电导体(图 3.36)。当压敏电阻并联到电器设备上时,在平常的低电场强度条件下流过该压敏电阻的功率是可以忽略的,此时功率几乎全部提供给设备。当出现冲击性过电压时,压敏电阻变成电的良导体,电流转移到其上经过,从而使灵敏、易损设备受到保护。这一运作状态(称为非欧姆状态)是可逆的,并且可以通过氧化锌晶体中的显微结构来控制。非欧姆特性是由于晶界处氧化锌晶粒之间的接触引起的。

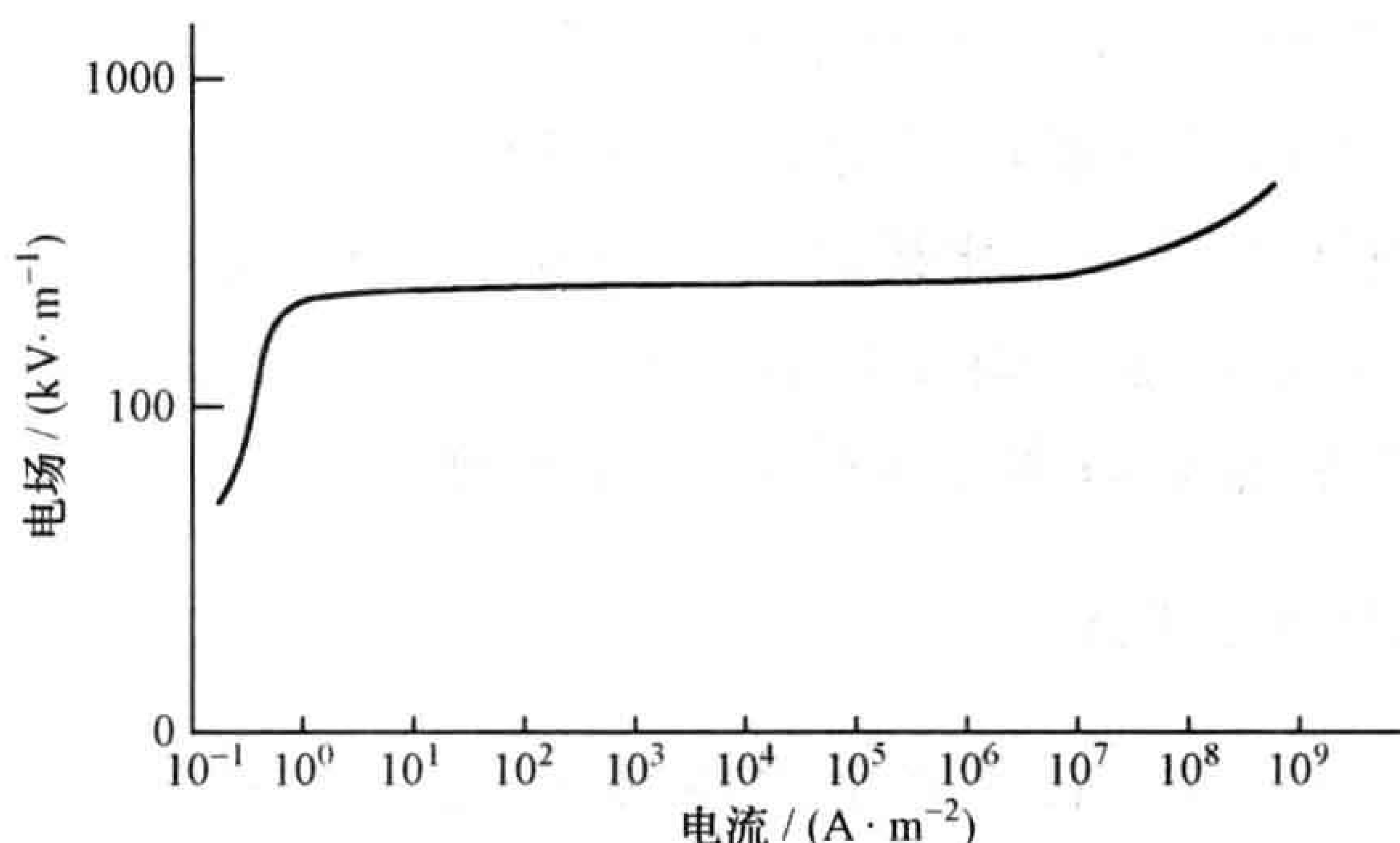


图 3.36　典型氧化锌压敏电阻的电流变化相对于电场的关系

在化学上,压敏电阻的主要组成是掺杂了 1% 或 2% 的氧化铋 Bi_2O_3 的氧化锌小晶粒。氧化铋杂质成分改善了晶界区域的结构。这些可取 +3 或 +5 原子价的铋离子,不易置换锌离子而进入 ZnO 基质中。它们聚集在表面附近,此处较易发生松弛,这些大离子则能够在较小的应变状态下被容纳。富 Bi 表面层的深度介于 3～10 nm 之间,称为耗尽层(depletion layer),这个术语是从半导体物理中借用过来的。顾名思义,表面层的可移动荷电载流子被耗尽后就会具有高绝缘性,电阻率大约为 $10^{10}\ \Omega \cdot m$,因而压敏电阻的结构可以按照包裹着 Bi_2O_3 结构绝缘薄壳的 n 型半导性 ZnO 晶粒来描述(图 3.37)。在这种情况下,近绝缘层的半导体中的电子被捕获截留在富 Bi 的表面层,在半导体中形成一个离子化的施主双层结构。这导致了对称性的 Schottky 势垒(参见图 3.35c)。

当低电压施加到压敏电阻上时,电流是由于电子通过扩散作用越过势垒的热迁移。但在某一临界电压下,薄薄的绝缘势垒被击穿,电流从晶体内部大量流过绝缘层,这一过程具有高的电导率。击穿发生点的值可以通过所用化学掺杂剂数量

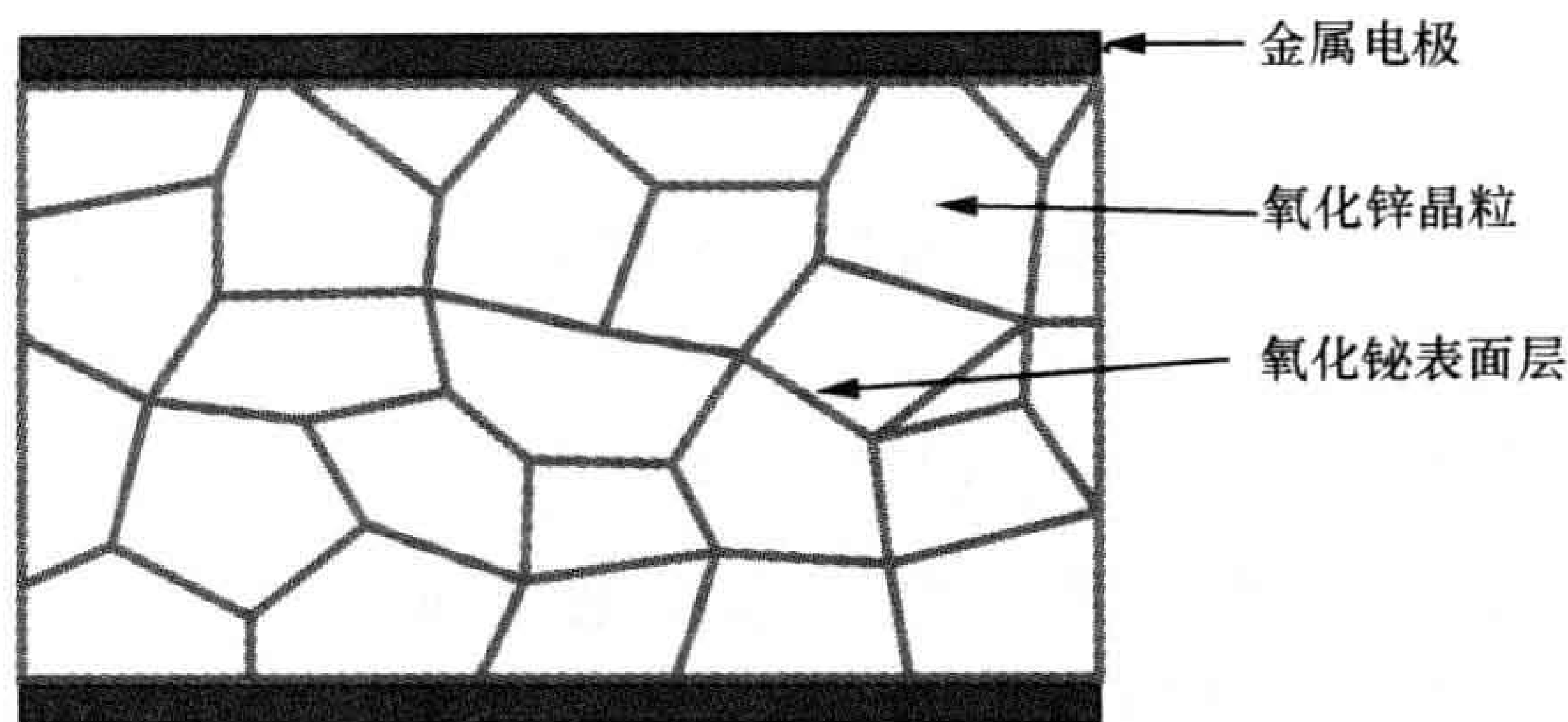


图 3.37 氧化锌压敏电阻的显微结构示意图

和种类的变化来改变，因而可在一个宽广的电压范围内实现保护。

商用压敏电阻的显微结构是极其复杂的，商业制品还包含其他掺杂剂，主要是钴、锰、铬、锑等金属元素的氧化物，以用来对压敏电阻的特性进行细微调整。过渡金属掺杂剂的化学性质与 Zn^{2+} 离子相类似，主要是在 ZnO 晶粒中形成置换式缺陷，如 Co_{Zn}，该缺陷改善了晶粒内部的 n 型半导性。（关于掺杂氧化物的电子性能的进一步讨论，参见第 8 章。）氧化锑趋于形成界面层相，如尖晶石相 $Zn_7Sb_2O_{12}$，这在改善这些元件的击穿性能方面发挥着重要的作用。所以，任何特定的压敏电阻的开关转换特性，都是点缺陷和晶界缺陷这两者的函数。

126

3.14.4 正温度系数热敏电阻

正温度系数(PTC)热敏电阻属于固体材料，通常由钛酸钡 $BaTiO_3$ 组成，其电阻率在一个狭小的温度范围内随温度急剧增大（图 3.38）。这些元件用来为设备的电功率、电流和热等超过负荷时提供保护。当打开的时候，热敏电阻的电阻率比较低，允许高电流通过。于是加热了热敏电阻，而且如果温度上升足够高，那么元件即会陡然转变到高电阻率状态，从而有效地切断电流。

如同在压敏电阻的情形中那样，热敏效应源于固体的缺陷结构，尤其是晶界的存在。需要控制大量的变量来制备合适的 PTC 热敏电阻。

1. 热敏效应只在多晶体的试样中发生。单晶材料不会显示 PTC 效应。所以，可将热敏效应归因于固体中晶界的存在。材料的显微结构，特别是试样中的晶粒尺度，对 PTC 效应的大小有着显著的影响。

127

2. $BaTiO_3$ 需以更高价态的杂质进行掺杂，比如用 La^{3+}、Ce^{3+}、Y^{3+} 置换 Ba^{2+}，或者用 Nb^{5+} 置换 Ti^{4+}，并且仅仅限制在其摩尔分数 0.2%～0.5% 这样一个狭小的浓度范围。这些杂质的作用是将绝缘的 $BaTiO_3$ 转变成 n 型半导体。（这些杂质是作为施主的组分，参见第 8 章。）

3. 热敏效应发生在一个相当狭小的温度范围，并且与铁电性钛酸钡的 Curie 温度 T_C 一致（参见第 3.13.2 节）。而且，电阻率发生改变的温度，即开关转换温

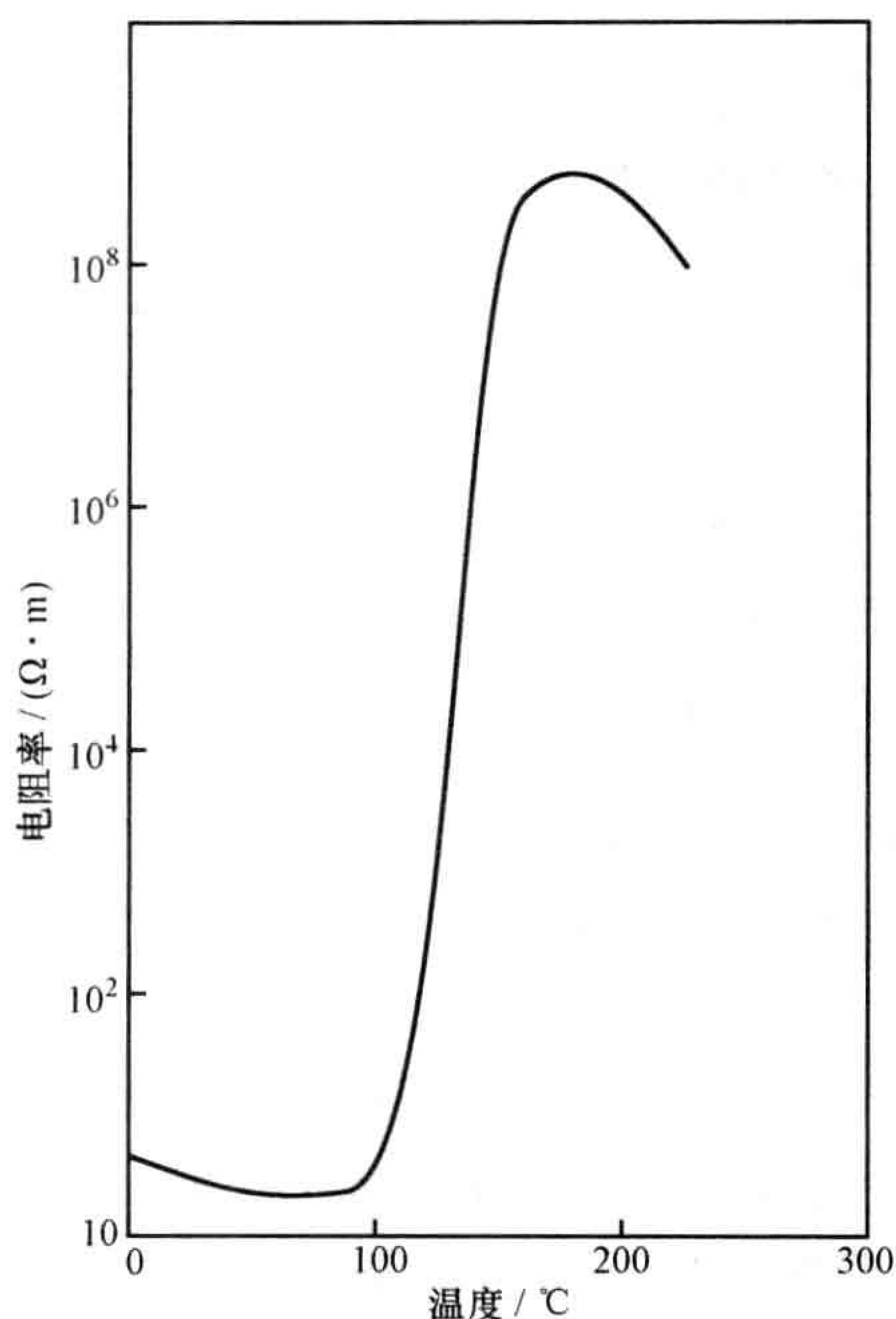


图 3.38 在掺杂的钛酸钡中的正温度系数(PTC)效应示意图

度,明显地依赖于存在的杂质。该转换温度对于 Pb^{2+} 和 Sr^{2+} 置换 Ba^{2+} 特别敏感,用这些离子进行掺杂,能够使转换在 0~140 ℃范围内的任何温度下发生。

4. 通过真空加热的方法可将钛酸钡制成 n 型半导体。这种材料没有 PTC 效应[在真空中加热的材料显示出负温度系数(NTC)的热敏电阻行为,参见第 8 章]。用于 PTC 热敏电阻的试样在氧气中加热,以防止任何还原的可能性。

5. 多晶体试样制备后(在氧气中)的冷却方式会极大地影响 PTC 效应的大小。

如同上文所述,该现象具有极大的复杂性,并且对于所涉及的不同缺陷种类的确切作用也仍存在一定的不确定性。但是,可以认为该效应的基本原因包括以下几方面:

1. 为简单起见,假定掺杂离子为 La^{3+}。La^{3+} 离子置换 Ba^{2+} 而形成 $La_{Ba}^{\cdot}$ 缺陷。需要补偿这些缺陷上的正电荷以保持电中性。这既可通过离子性补偿来实现,也可通过电子性补偿来实现(参见第 1.2 节)。因为用 La^{3+} 掺杂形成了 n 型材料,所以认为是发生了电子性补偿。实现这一状态的最简单方式就是把 Ti^{3+} 离子当成电荷相反的缺陷。为了获得电中性,晶体中每发生一个 La^{3+} 离子置换就产生一个 Ti^{3+} 离子,因而掺杂材料在化学上可写成 $Ba_{1-x}^{2+}La_x^{3+}Ti_{1-x}^{4+}Ti_x^{3+}O_3$。出现的点缺陷是 $La_{Ba}^{\cdot}$ 和 Ti_{Ti}'。所以,电子传输可以通过 Ti^{4+} 离子之间的电子迁移来进行:



$$Ti_{Ti} + e' \longrightarrow Ti'_{Ti} \quad [Ti^{4+} + e' \longrightarrow Ti^{3+}]$$

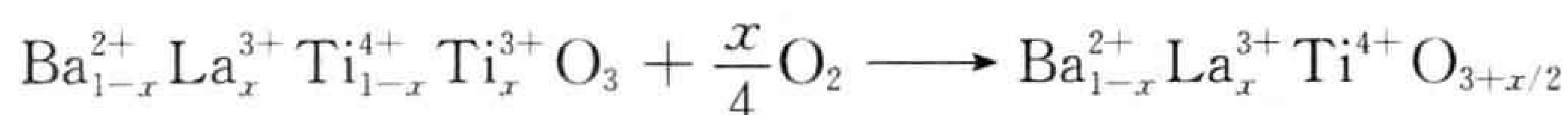
这导致了掺杂 $BaTiO_3$ 晶粒的形成，它为 n 型半导体。

2. 在氧气中加热试样将使晶粒表面处的 Ti^{3+} 离子受到氧化，因而引起材料恢复为绝缘体。这一过程可以写为



$$x Ti'_{Ti} + \frac{x}{4} O_2 \longrightarrow x Ti_{Ti} + \frac{x}{2} O_O$$

或者



$$Ba^{2+}_{1-x} La^{3+}_{x} Ti^{4+}_{1-x} Ti^{3+}_{x} O_3 + \frac{x}{4} O_2 \longrightarrow Ba^{2+}_{1-x} La^{3+}_{x} Ti^{4+} O_{3+x/2}$$

128 过剩的氧被表面层所容纳，而不是处于晶粒内部主体中，因此限制了对晶界区的氧化。这就说明，晶粒尺寸以及冷却速度对于 PTC 效应具有影响，因为这两个因素都会影响到晶粒上形成的绝缘层的数量。如上所述，绝缘层形成了 Schottky 势垒(参见图 3.35c)。

3. 在正常环境下，Schottky 势垒将减小通过试样的电流，因而构成高阻元件。但是，钛酸钡在其 Curie 温度 T_C 大约为 135 ℃以下是铁电物质(参见第 3.13.2 节)。可以认为，铁电性畴壁的作用是降低某些晶粒之间的 Schottky 势垒高度而增大其他晶粒之间的 Schottky 势垒高度。这样的总体效果是形成了通过固体的低电阻通道，所以测得的总电阻有一个低值。在 Curie 温度点，铁电态恢复到正常的绝缘体。该点位置没有 Schottky 势垒的减小，因为铁电畴不复存在，而高阻态得以产生。所以，Curie 温度点与 PTC 转变温度之间的联系就此建立起来了。

4. 掺杂剂(如 Sr^{2+} 和 Pb^{2+})的作用是改变钛酸钡的 Curie 温度，由此可以制备出在所需温度发生转变的元件。

3.15 体缺陷和析出相(沉淀相)

点缺陷仅仅在理论上是零维的。显然，点缺陷周围的原子必然要对缺陷产生松弛(移动)，据此缺陷要占据晶体的体积。原子模拟已经表明，这种紊乱基质的体积可能是很可观的。此外，原子模拟计算还显示，点缺陷的聚集也是同样重要的。这些缺陷簇可能很小，只有少量缺陷而已，或者延展到非化学计量材料中许多原子的情况(参见第 4.4 节)。

类似地，上述线缺陷和面缺陷严格说来都是体缺陷。由于方便的原因，往往极易忽视这一观点，但其在实际结构中是重要的。例如位错缠结，势必影响到晶体的力学性能，应该按照体缺陷来看待。

除了这些缺陷，还有不便用任何其他术语来表述的体缺陷。其中最重要的组成就是材料基质中的杂质相，即析出物相(图 3.39)。在多种情况下都可以形成析

出物相。低温下稳定的析出相在高温下可能并不稳定,缓慢地降低温度往往会导致在基质内部形成新的晶体结构的析出相。例如,玻璃是不稳定的物质,可发生缓慢的再结晶过程。在这种情况下,将在非晶态基质中出现晶态物质的析出相。

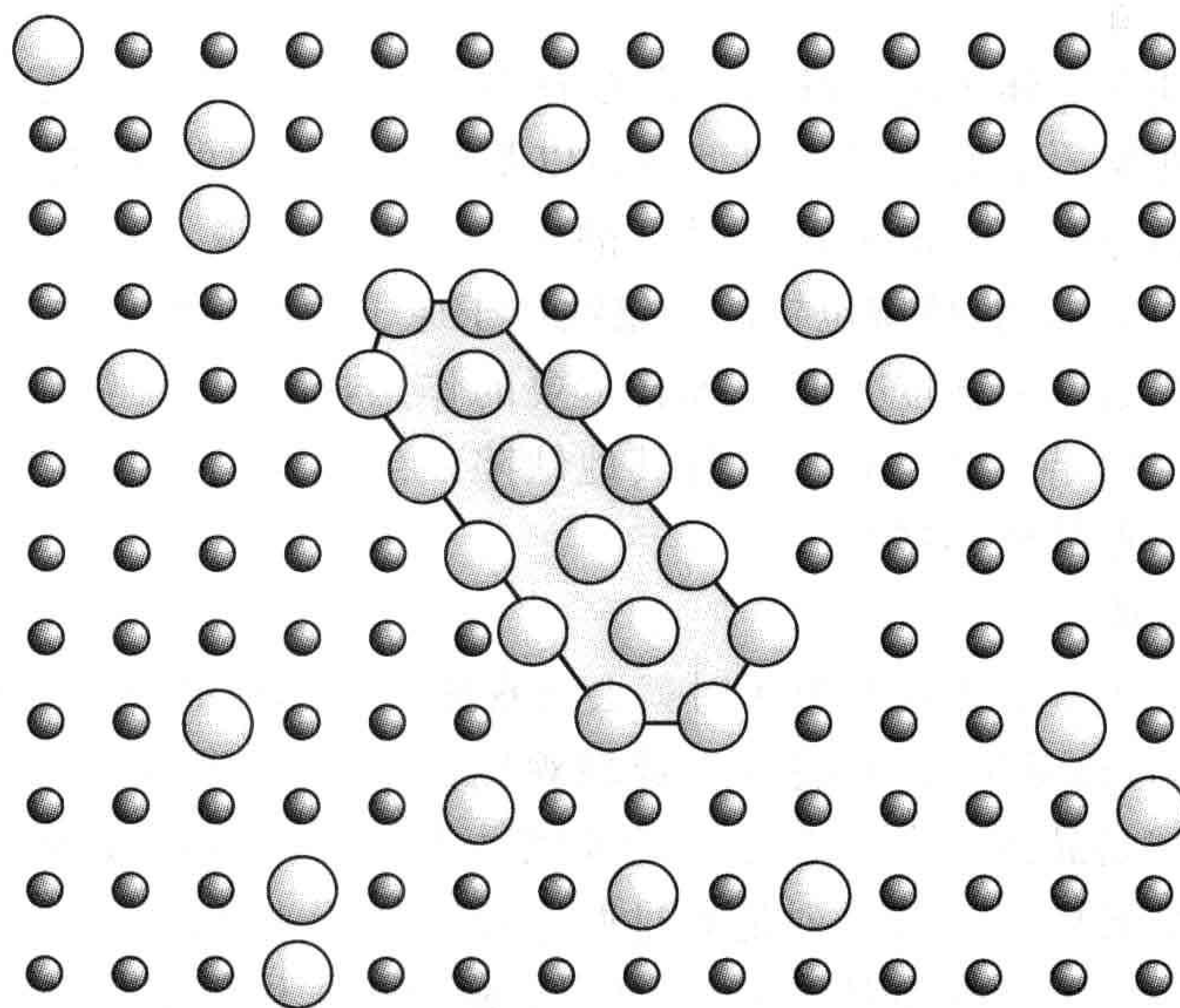


图 3.39　由晶体中的原子聚集而形成的析出相

129

析出相(沉淀相)对固体的力学性能、电子性能以及光学性能都具有重要的影响。沉淀硬化是强化金属合金的重要处理方法。在该技术中,通过仔细控制的热处理,在合金基质中诱发形成析出物。这些析出相阻碍位错的运动,具有显著的合金强化效果。

常常促使玻璃中形成析出相,从而赋予玻璃为人类所需但纯物质中缺乏的性能。玻璃陶瓷(微晶玻璃)是一种始于玻璃而后进行大规模结晶处理以提高热性能的固体。精心设计其显微结构,可以获得能够在烹饪用具(炊具)方面以及其他需要承受热振动的用途方面具有普遍应用的材料。类似地,可以设计出含有能够散射光线的小尺度析出相的蛋白石玻璃。光色玻璃中析出相的重要作用已在前面进行过叙述(参见第 2.7 节)。

从固体科学的所有领域中可以引出许多其他例子,其中有些将在后面的章节中介绍。

3.16 引言问题的解答

✦什么是位错?

位错是出现在晶体中的线缺陷。存在有许多种类的位错。最容易构想的是由插入晶体的附加半原子面组成的刃型位错以及类似于旋梯的螺型位错。描述位错的线画在由位错存在而造成的紊乱晶区的中央。也就是说,刃型位错的位错线位于附加半原子面的末端,螺型位错的位错线位于原子面盘旋的中央。

130

刃型位错在金属的强度方面发挥着重要的作用,而螺型位错则对晶体生长有着重要的影响。位错也会与晶体中的其他缺陷发生强烈的交互作用,并可以作为点缺陷的源头和点缺陷的尾闾。

✦什么是磁畴?

当原子或离子含有未成对电子时就会出现磁性。这样的原子表现得好像它们本身就是磁性的,也就是说,可将其当成微观磁体来对待,每个原子都拥有各自的磁偶极子。磁畴是晶体中含有磁性原子或磁性离子的区域,在该区域内所有的原子磁偶极子都排列成行。其排列是通过两个相互作用来实现的,一是引起磁偶极子作平行排列的短程静电交互作用,一是促成磁偶极子作反平行排列的长程偶极-偶极交互作用。晶体中磁畴的尺寸是由这些相互作用的相对强度来决定的。

✦什么缺陷在正温度系数(PTC)热敏电阻中发挥了重要的作用?

PTC 热敏电阻是在设备的正常工作温度下具有低电阻的电磁元件。此时允许有电流流向机器。流过热敏电阻的电流使其加热。如果有异乎寻常的高电流通过,引起的温度上升会导致热敏电阻的电阻率成倍地提高,器件迅速转变为高电阻状态。这就有效地切断了电流,从而保护了设备免于损坏。

多晶钛酸钡陶瓷体中的点缺陷、晶界和铁电畴的联合作用,形成了上述的 PTC 效应。当钛酸钡用较高价态的正离子如 La^{3+} 进行掺杂而置换其中的 Ba^{2+} 时,就会形成点缺陷。这些点缺陷引入了维持电中性的补偿缺陷,并导致正常状态下绝缘性的钛酸钡变成了 n 型半导体。陶瓷在氧气中加热,将使各个晶粒的表面得到氧化,从而形成绝缘性的薄壳。绝缘薄壳包围 n 型芯体的结合形态,在这样形成的晶粒之间即产生了 Schottky 势垒。这些势垒通过与铁电畴的交互作用得以部分消除,从而提供了通过陶瓷体的低电阻通道。当失去铁电行为时,陶瓷体就会转变成高阻态。这发生在用于设备的掺杂型钛酸钡的 Curie 温度。

问题和练习

快速测验

131

1. 位错是：
(a) 面缺陷；
(b) 线缺陷；
(c) 点缺陷。
2. 在下列哪种情形下的 Burgers 矢量与位错是相互垂直的：
(a) 螺型位错；
(b) 不全位错；
(c) 刃型位错。
3. 位错运动的发生是通过：
(a) 滑移面内的运动；
(b) 垂直于滑移面的运动；
(c) 滑移面的运动。
4. 陶瓷材料相对于金属呈脆性的原因是：
(a) 陶瓷材料不含位错；
(b) 位错不易运动；
(c) 位错只在某些面上运动。
5. 晶体冷却时出现转变孪晶是因为：
(a) 晶体学对称性的降低；
(b) 力学应变的增加；
(c) 化学组成的改变。
6. 金属原子面的堆垛次序…ABCAB**CC**BACBA…表示：
(a) 反相畴界；
(b) 孪晶界；
(c) 畴界。
7. Schottky 势垒的形成靠近：
(a) 位错；
(b) 晶界；
(c) Schottky 缺陷。
8. 压敏电阻的行为主要归因于：
(a) 晶界；

(b) 位错；

(c) 点缺陷。

132

9. 现用 PTC 热敏电阻材料是：

(a) 二氧化钛；

(b) 氧化锌；

(c) 钛酸钡。

10. 析出相是：

(a) 线缺陷；

(b) 面缺陷；

(c) 体缺陷。

计算和问题

1. 金属铜中单元位错的 Burgers 矢量等于连接最近原子的线段，写成$\frac{a}{2}[110]$。

(a) 该矢量的长度是多少纳米？

(b) 该位错常常由不全位错$\frac{a}{6}[211]$来代替，请问其矢量的长度又是多少纳米？

(金属铜结构见补充材料 S1 并绘于图 3.10，$a=0.3610$ nm。)

2. 金刚石结构中的单位 Burgers 矢量连接{100}面内的两个原子。

(a) 其 Burgers 矢量如何表达？

(b) 其分裂成不全位错为连接两个最近邻碳原子的矢量，对应于这种连接的矢量方向又如何表达？

(金刚石结构见补充材料 S1 并绘于图 1.5 和图 9.27。)

3. 粗略画出萤石 CaF_2 中平行于立方边棱插入附加原子所形成的刃型位错，并用 FS/RH 定则(终始/右手定则)确定其 Burgers 矢量。(萤石结构见补充材料 S1 并绘于图 4.7a。)

4. 图 3.17 所示位错的 Burgers 矢量如何表达？

5. 图 3.18b 所示位错的 Burgers 矢量如何表达？

6. 单晶中的小角晶界可用分隔距离为 7 nm 的位错线来展示，估计的晶粒夹角为 4°，此时位错的 Burgers 矢量是什么样的？

7. 下列界面是何种类型？

(a) 在 fcc 金属中的 ABCABC* BACBAC(图 3.11)；

(b) 在 fcc 金属中的 ABCABCC* BACBA(图 3.11)；

(c) 金红石中的 TiOOTiO* TiOOTiOOTi，其中 Ti 和 O 的原子面平行于

(110)(图 3.22)；

(d) 在 CdI_2 中的 AcBAcB* AcBAcB(图 3.18)；

(e) 在 CdI_2 中的 AcBAcB* CbACbA(图 3.18)；

(f) 在 CdI_2 中的 AcB AcB* BcABcA(图 3.18)。

8. 写出萤石 CaF_2 中(100)、(200)、(400)、(110)和(220)面上的原子组成？（萤石结构见补充材料 S1 并绘于图 4.7a。） **133**

9. (a) 指出图 3.25b 的 V_2O_5 中穿越孪晶界的原子面(依 V、VO、VO_2 等)的次序。

(b) 穿越晶界是否存在组成变化？

10. 采用对 $BaTiO_3$ 掺杂的方式获得 PTC 材料，写出下列情形下形成相的缺陷方程和离子式：

(a) Y^{3+} 置换 Ba^{2+}；

(b) Nb^{5+} 置换 Ti^{4+}。

扩展阅读

本章所述缺陷的背景资料见：

R. W. Cahn, *The Coming of Materials Science*, Pergamon/Elsevier, Oxford, United Kingdom, 2001.

W. D. Callister. *Materials Science and Engineering, an Introduction*, 5th ed., Wiley, New York, 2000.

M. Catti, Physical Properties of Crystals in *Elements of Crystallography*, 2nd ed., C. Giacovazzo, H. L. Monaco, A. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, Eds., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2002, Chapter 10.

W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., Wiley, New York, 1976.

R. E. Newnham, *Structure-Property, Relations*, Springer, Berlin, 1975.

R. J. D. Tilley, *Understanding Solids*, Wiley, Chichester, 2004.

J. B. Wachtman, Ed. *Ceramic Innovations in the 20th Century*, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 2001.

位错理论的发展历史见：

E. Braun, Chapter 5 in *Out of the Crystal, Maze*, ed. L. Hoddeson, E. Braun, J. Teichmann, S. Weak, Oxford University Press, New York, 1992.

R. W. Cahn, as above, esp pp. 110—117.

J. W. Dash, *J. Appl. Phys.*, **27**, 1193—1195 (1956).

卤化银中位错缀饰方面的早期工作见：

J. W. Mitchell, *The Beginnings of Solid State Physics*, Royal Society, London, 1980, pp. 140—159.

特定领域延伸工作的信息见：

D. Cohen and C. B. Carter, *J. Microscopy*, **208**, 84—99 (2002) 以及其中的参考文献.

J. Eckert, G. D. Stucky, and A. K. Cheetham, *Mat. Res. Soc. Bull.*, **24** (May), 31—41 (1999).

J. Li, The Mechanics and Physics of Defect Nucleation, *Mat. Res. Soc. Bull.*, **32**, 151 (2007).

第4章　成分变化对结构的各种影响

135

✦什么是固溶体?

✦什么是模块化结构?

✦什么是非公度调制结构?

4.1　成分变化以及非化学计量

在19世纪末期和20世纪初期,关于化学化合物的组成存在激烈争论——严格化学计量化合物的组成是永恒不变的,还是可以变化的。实际上,在20世纪之初,甚至连原子的存在都是一个争论的课题。在那个时代,所涉及的主要技术是准确定量化学分析和相平衡的金相分析。X射线衍射研究的出现有效地解决了问题,从而许多固体组成范围的实验证据是无可置疑的。

4.1.1　相图和固体共存

如今,相分析中应用最为广泛的技术当属粉末X射线衍射。一种化合物的X射线粉末图谱可以被用作如同验证人身份的指纹,并且许多化合物的数据都可得到,且十分有效。这可以用氟化钠(NaF)-氟化锌(ZnF_2)体系作为参考举例来阐明。假设纯净的NaF与极少量百分比的纯净ZnF_2混合,并且将此混合物加热至大约600℃,直到完全反应。粉末X射线照片将显示出两种化合物(或者相)的存在,作为主要组分的NaF和少量的新化合物(图4.1a,点A)。重复此实验,渐渐增加ZnF_2的量将产生相似的结果,但是新相的数量将相对于NaF的数量增长,直到混合物中NaF与ZnF_2的物质的量之比为1∶1。在这样的组成情况下,X射线粉末图谱只会显示一种相,它的成分是$NaZnF_3$。

136

再次在反应中的混合物中轻微增加ZnF_2的量,产生的X射线图谱显示出两种相的存在。但是现在,两种相的组成分别是$NaZnF_3$和ZnF_2(图4.1a,点B)。这种状况持续至更多的ZnF_2被加入到最初的混合物中,与此相应,$NaZnF_3$的量减少,而ZnF_2的量增加,直到混合物中只有纯净的ZnF_2为止,表现为图4.1a的最右端。多次精心的制备揭示:NaF或ZnF_2只有在纯净的条件下才能单独存在,而$NaZnF_3$只有在NaF与ZnF_2的组成比为严格的1∶1的条件下才单独出现。除此之外,在所有被研究的组成范围内,上述三个相的每一个相的晶胞尺寸都是不变的。

137 这个在一定温度范围内完成的实验结果被汇总在一张相图中(图4.1b),该相图可用来预测 NaF-ZnF_2体系中任何制备的产物。在这种相图中,每个相均被画成一条竖线,如同上面给出的 $NaZnF_3$的例子,这是因为每个单相均没有显示出组成范围。这样的化合物被称为(严格的)化学计量化合物,考虑到在相图中以竖直线的形式出现,故有时称为线相。

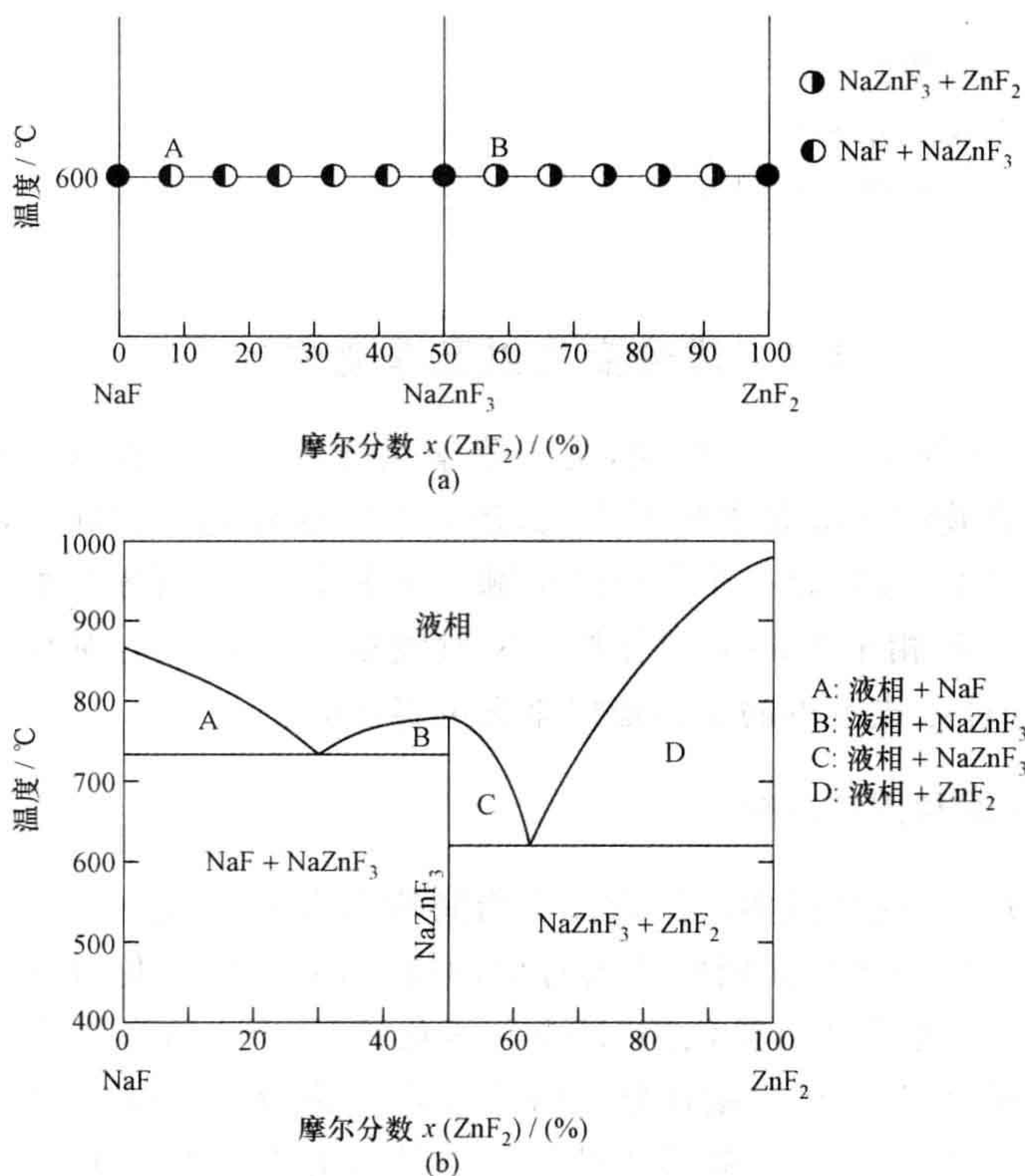


图4.1 NaF-ZnF_2相图

(a) 由X射线衍射相分析得到的存在于600℃的相与组成的关系;(b) 完整相图[重绘自 B. O. Mysen, *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol Ⅷ, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1900, p. 337。]

4.1.2 非化学计量化合物

并非所有体系都具有 NaF-ZnF_2体系一样的特性,并且在很多情况下有证据表明,一种化合物可能存在相当宽泛的组成范围。Lu_2O_3-TiO_2体系就提供了一个例子。1400℃下,TiO_2同少量 Lu_2O_3的反应给出与 NaF-ZnF_2体系完全类似的结果,反应后的混合物由 TiO_2加上少量的烧绿石结构相 $Lu_2Ti_2O_7$组成。增加与 TiO_2反应的 Lu_2O_3的量导致混合物组成中烧绿石的量的增加,同时消耗 TiO_2组分,直到

反应物中 TiO_2 与 Lu_2O_3 的比例为 2∶1，此时反应结束后产物中只存在 $Lu_2Ti_2O_7$。

继续增加 Lu_2O_3 的量将会产生不同于 NaF-ZnF_2 体系的结果，因为此时烧绿石相将作为唯一的化合物得以保留。在 1400℃，烧绿石相的组成范围是从 $Lu_2Ti_2O_7$ 到 $Lu_2Ti_{1.17}O_{5.35}$，而跨越这一组成范围，晶胞的晶胞参数平稳变化。其后，当加入更多的 Lu_2O_3 时，$Lu_2Ti_{1.17}O_{5.3}$ 与 Lu_2O_3 共存（图 4.2）。可以看出，烧绿石相有一个组成范围并且是非化学计量的。

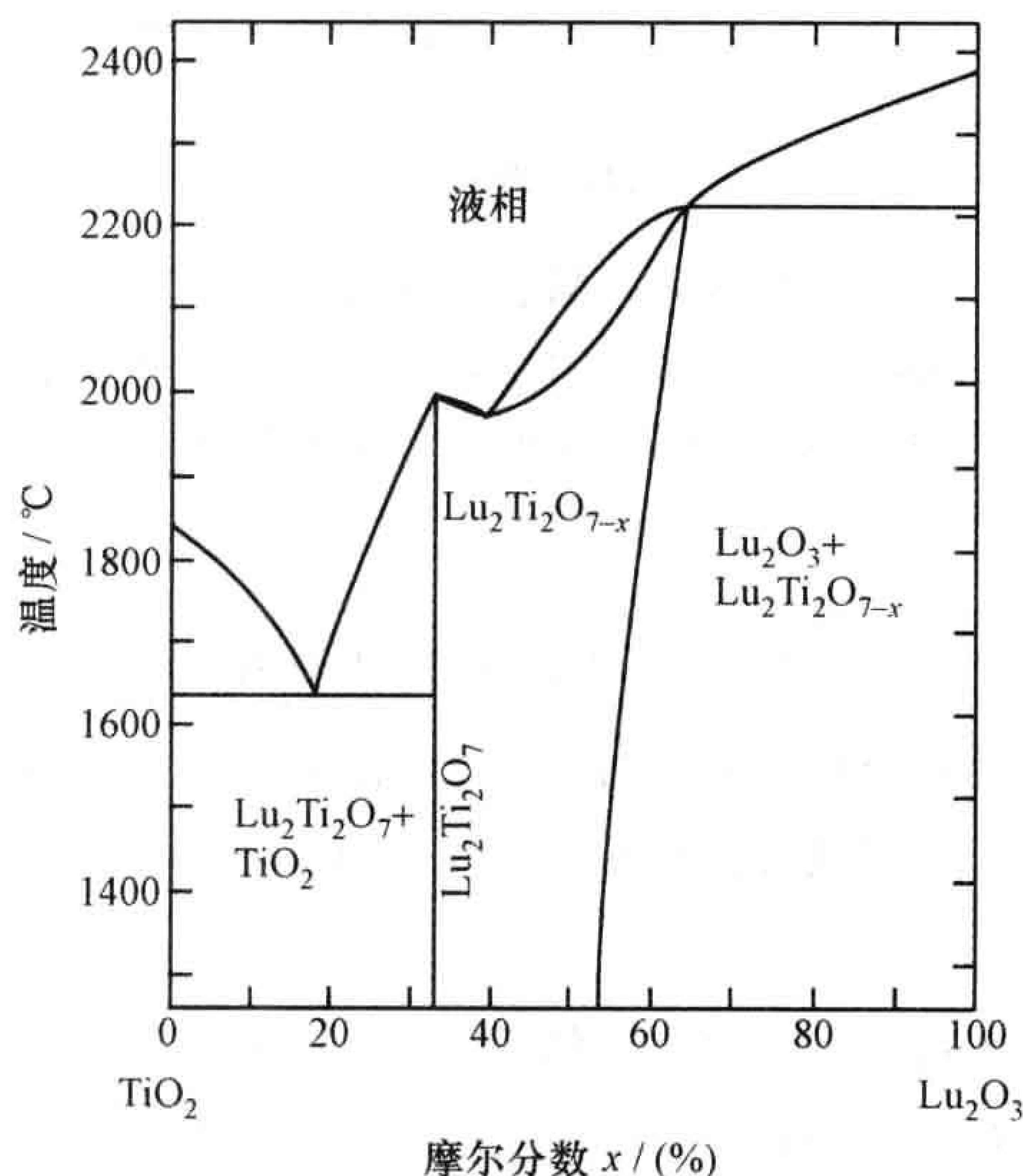


图 4.2 Lu_2O_3-TiO_2 相图

[引自 A. V. Shlyakhtina et al.，*Solid State Ionics*，**177**，1149—1155(2006)。]

除了无机“离子”氧化物，硫化物、合金、许多矿物、多孔体，以及类似之物也都显示出组成的变化。这些材料给我们提出一个问题：结构是如何匹配组成变化的？现在已经知道有大量不同的结构方式用以适应组成变化。

4.1.3 相图和组成

将传统相图显示的组成范围与真实的组成或与晶体潜在的缺陷结构联系起来，并不总是很简单的。本节介绍方法概要。下面，以 MgO-Al_2O_3 体系（图 4.3）中 MgO 的相范围举例。

在低温时，具有氯化钠型结构的氧化镁（MgO）实际上是严格化学计量相，但它在高温下的 MgO-Al_2O_3 体系中，却并非如此。1800°C 下，近似的组成范围是从纯 MgO 到 95%MgO∶5%Al_2O_3（摩尔比）之间。最简单的解释方式是，假定点缺陷是造成组成存在一定范围的原因。对此，因为在此体系中 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 两种正离子都有固定的价态，电子补偿是不会发生的。这里有三种从结构方面考虑的解

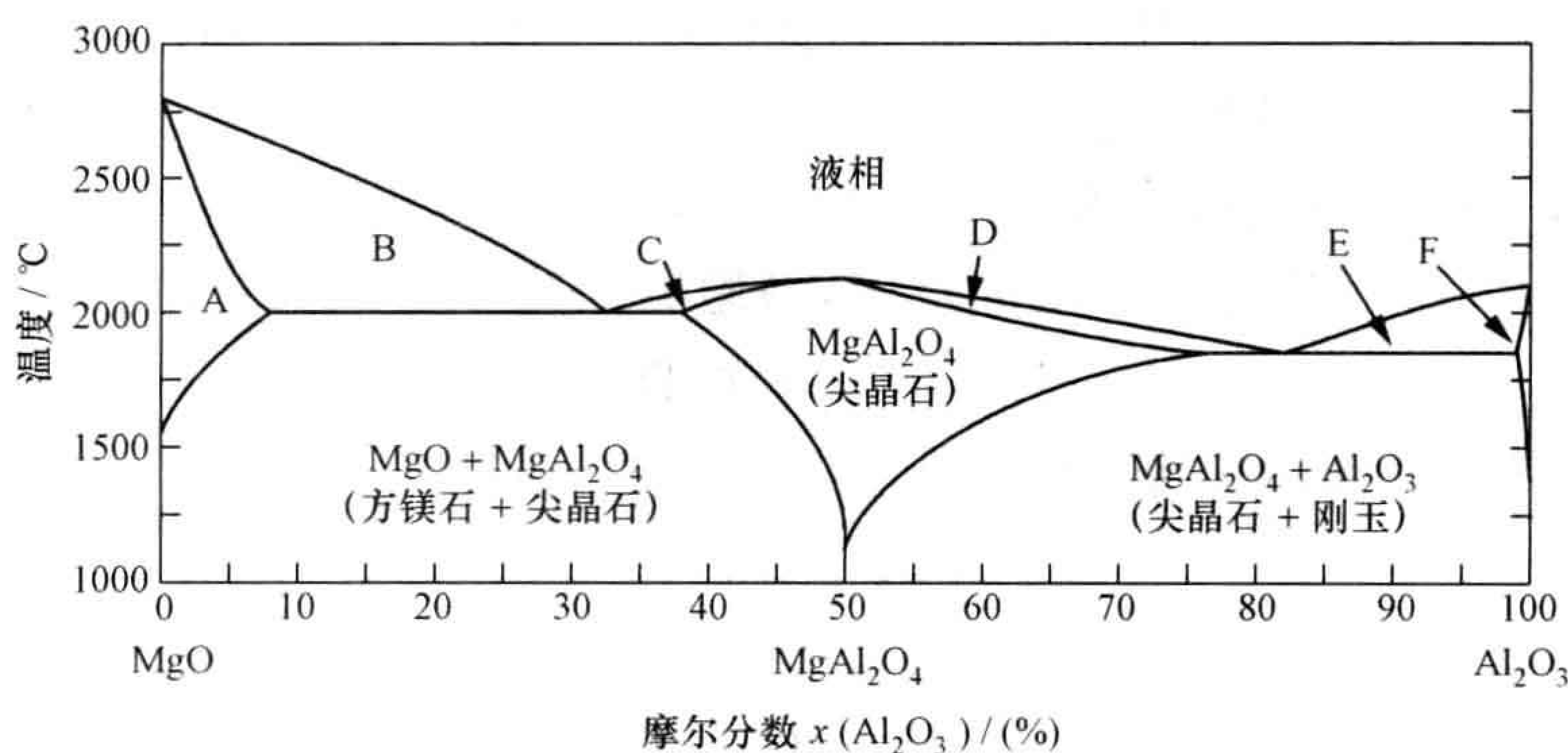


图 4.3　$MgO\text{-}Al_2O_3$ 相图

A：MgO(方镁石)；B：液相＋MgO；C,D：液相＋$MgAl_2O_4$(尖晶石)；E：液相＋Al_2O_3；F：Al_2O_3(刚玉)。高温时，MgO(方镁石)和 $MgAl_2O_4$(尖晶石)都有很宽的组成范围。

释组成范围的方式：

1. 假定 Mg^{2+}、Al^{3+}、O^{2-} 离子填充氯化钠型结构中的正常位置。所有过剩的粒子被放入间隙位置。极限组成近似地为 0.95 MgO 加 0.05 Al_2O_3 或 $Mg_{0.95}Al_{0.1}O_{1.10}$。填充正离子和负离子的位置要求 $Mg_{0.95}Al_{0.05}O$。剩余的离子(以 $Al_{0.05}O_{0.10}$ 出现)被分配到间隙位置。

139

将此推广，借由加入$(1-x)$MgO 和 $x(Al_2O_3)$可以给出组成的化学式为 $Mg_{1-x}Al_{2x}O_{1+2x}$[$M_{1+x}O_{1+2x}$，其中 M 是总的 Mg 加 Al]。

缺陷反应是



$$x\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO}) \longrightarrow x\text{Al}^{\bullet}_{\text{Mg}} + x\text{Al}^{3\bullet}_{\text{i}} + x\text{O}_\text{O} + 2x\text{O}^{2\prime}_{\text{i}}$$

其中，极限组成以 $x=0.05$ 表示。出现的点缺陷是 Al^{3+} 置换式缺陷，$Al^{\bullet}_{Mg}$；Al^{3+} 间隙式缺陷，$Al^{3\bullet}_{i}$；以及 O^{2-} 间隙式缺陷，$O^{2\prime}_{i}$。

2. 假定负离子构造出完美的氯化钠型结构基体。在这种情况下，非化学计量相的化学式必须用$(Mg,Al)_zO_{1.0}$来表示。为了确保与所测量的 MgO 和 Al_2O_3 的比值相一致，按以下步骤操作：

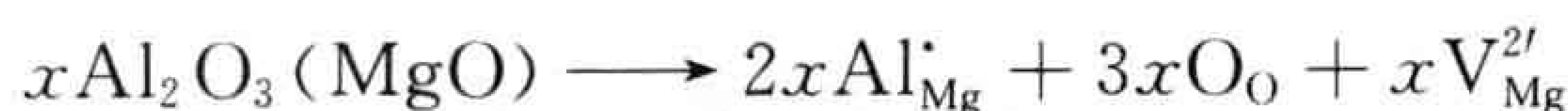
(1) 开始的化学式：$Mg_{0.95}Al_{0.1}O_{1.10}=(Mg,Al)_{1.05}O_{1.10}$

(2) 期待的化学式：$(Mg,Al)_zO_{1.0}= Mg_{0.95/1.10}Al_{0.1/1.10}O_{1.10/1.10}$

$$\approx Mg_{0.864}Al_{0.091}O_{1.0}=(Mg,Al)_{0.955}O$$

这个公式意味着，比之用于构造氯化钠型结构晶体的正离子，存在 0.045 的不足，因此必须创造等价数量的正离子空位。

通常的组成$(1-x)$MgO ∶ $x(Al_2O_3)=Mg_{1-x}Al_{2x}O_{1+2x}$ 现在用化学式 $Mg_{(1-x)/(1+2x)}Al_{2x/(1+2x)}O_{1.0}$[$M_{(1+x)/(1+2x)}O_{1.0}$，M 是总的 Mg 加 Al]来表示。缺陷反应是



$$xAl_2O_3(MgO) \longrightarrow 2xAl_{Mg}^{\cdot} + 3xO_O + xV_{Mg}^{2\prime}$$

出现的点缺陷是 Al^{3+} 正离子取代 Mg^{2+} 的位置;$Al_{Mg}^{\cdot}$ 和 Mg^{2+} 空位,$V_{Mg}^{2\prime}$。

3. 假定正离子构造出完美的氯化钠型结构基体。化学式必须用 $(Mg,Al)_{1.0}O_y$ 表示。为了确保该式与表示于相图中所测得的 MgO 与 Al_2O_3 的比值相一致,采取以下步骤:

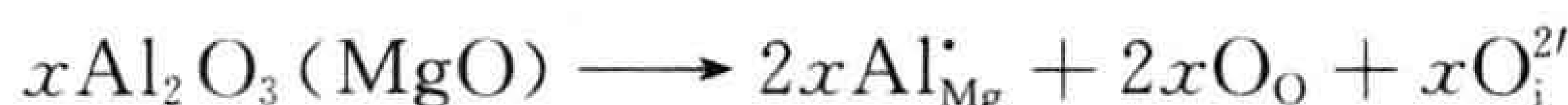
(1) 开始的化学式:$Mg_{0.95}Al_{0.1}O_{1.10}=(Mg,Al)_{1.05}O_{1.10}$

(2) 期待的化学式:$(Mg,Al)_{1.0}O_y = Mg_{0.95/1.05}Al_{0.1/1.05}O_{1.10/1.05}$

$$\approx Mg_{0.905}Al_{0.095}O_{1.048}=(Mg,Al)O_{1.048}$$

这个公式表明,超过构建氯化钠型晶体结构所需,会富余 0.48 个 O^{2-},它们必须被放置在间隙位置。 140

现在,总组成 $(1-x)MgO : x(Al_2O_3) = Mg_{1-x}Al_{2x}O_{1+2x} = (Mg,Al)_{1+x}O_{1+2x}$ 被最好地表示为化学式 $Mg_{(1-x)/(1+x)}Al_{(2x)/(1+x)}O_{(1+2x)/(1+x)}$ [$M_{1.0}O_{(1+2x)/(1+x)}$,这里 M 代表 Mg 和 Al 的总量]。缺陷反应是



$$xAl_2O_3(MgO) \longrightarrow 2xAl_{Mg}^{\cdot} + 2xO_O + xO_i^{2\prime}$$

出现的点缺陷是 Al^{3+} 正离子取代 Mg^{2+} 的位置;$Al_{Mg}^{\cdot}$ 和 O^{2-} 间隙,$O_i^{2\prime}$。

这些可供选择的实例汇总于表 4.1 中。为了搞清楚哪种模型被证明是正确的,必须求助于实验和计算,这些将在本书其他章节阐述。

表 4.1 MgO-Al_2O_3 系统中 MgO 的成分范围

组 成	缺陷结构	化学式	缺 陷
$(1-x)MgO : x(Al_2O_3)$	附加的材料作为间隙	$M_{1+x}O_{1+2x} = Mg_{1-x}Al_{2x}O_{1+2x}$	$Al_{Mg}^{\cdot}, Al_i^{3\cdot}, O_i^{2\prime}$
$(1-x)MgO : x(Al_2O_3)$	负离子亚晶格完美,正离子不足作为空位	$M_{(1+x)/(1+2x)}O_{1.0} = Mg_{(1-x)/(1+2x)}Al_{(2x)/(1+2x)}O_{1.0}$	$Al_{Mg}^{\cdot}, V_{Mg}^{2\prime}$
$(1-x)MgO : x(Al_2O_3)$	正离子亚晶格完美,附加的氧离子作为间隙	$Mg_{1.0}O_{(1+2x)/(1+x)} = Mg_{(1-x)/(1+x)}Al_{(2x)/(1+x)}O_{(1+2x)/(1+x)}$	$Al_{Mg}^{\cdot}, O_i^{2\prime}$

4.2 置换式固溶体

许多合金是置换式固溶体,研究得比较透彻的例子是铜-金和铜-锌合金。在这两个例子中,合金具有相同的晶体结构作为各自的母相,并且这些金属原子可以在任何可能的金属原子位置随机地简单替代(图 4.4a)。有可能成为缺陷的种类显然决定于处于少数的那种原子。

两种金属形成置换式固溶体的可能性依赖于物质的许多物理和化学性质。20 世纪初,Hume-Rothery 为了找出合金形成的约束条件,研究了许多合金系统,他在置换式固溶体形成方面的发现,总结在经验性的 Hume-Rothery 溶解度规则中。 141

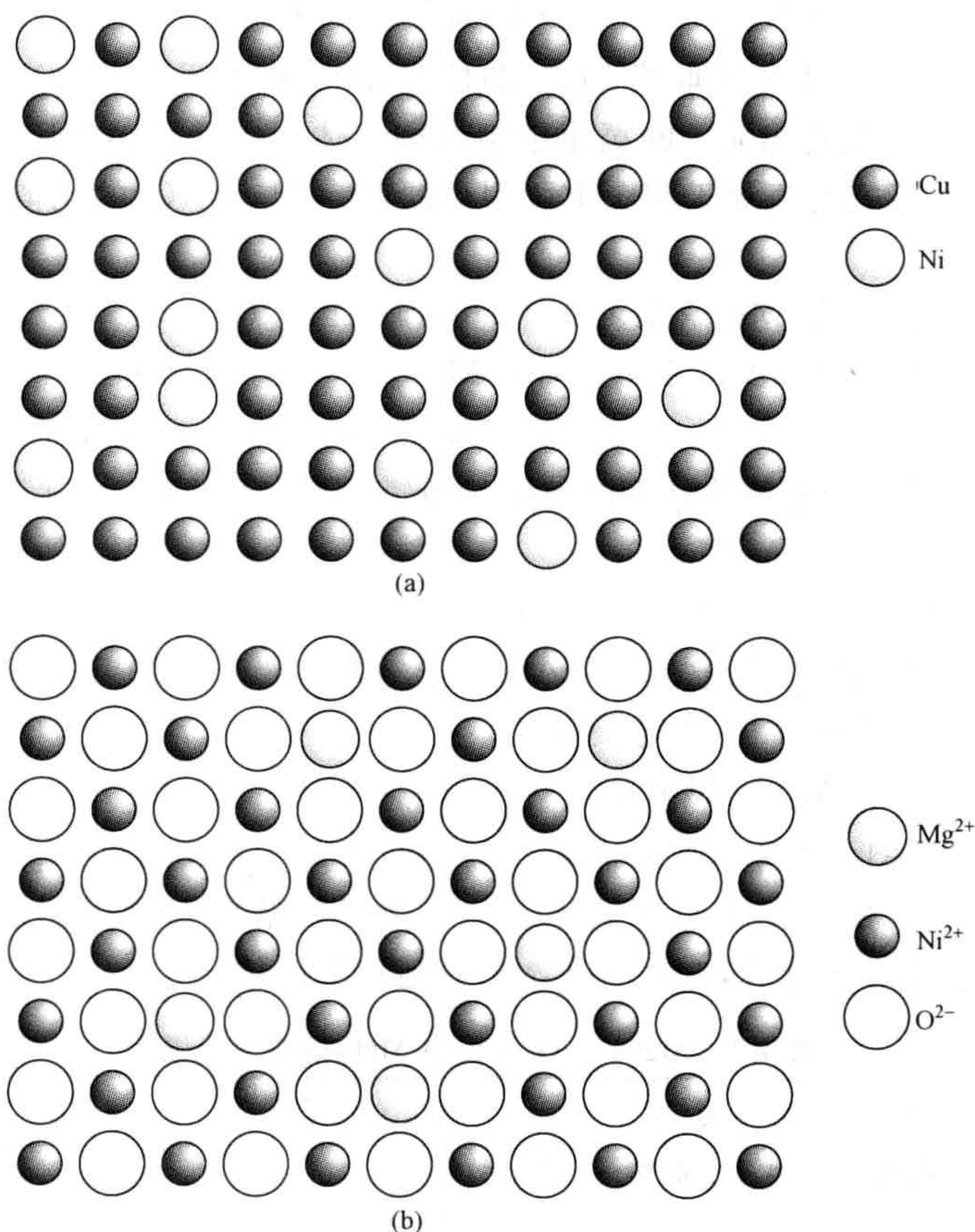


图 4.4 置换式固溶体的(100)晶面

(a) 置换式合金,以 Ni-Cu 为代表;(b) 无机氧化物,以 MgO-NiO 为代表。

当两种金属满足下列条件时,形成置换式固溶体的可能性最高:

1. 配对的每种元素的晶体结构相同。
2. 原子尺寸相差不超过 15%。
3. 元素的电负性相差不是很大。
4. 元素有相同的原子价。

固溶体在无机物和矿物系统中广泛地发生(表 4.2)。Hume-Rothery 规则在这些例子中得到相当好的应用,不过还有必要增加重要的一条:

5. 在化合物(考虑为离子化合物)中,离子的总电荷应保证化合物是电中性的。

表 4.2 一些具有宽泛固溶范围的矿物体系

系统	结构	实例
AO-BO	氯化钠	MgO-NiO，完全的固溶体通常是可能的
A_2O_3-B_2O_3	刚玉	Al_2O_3-Cr_2O_3，$Al_{1.995}Cr_{0.005}O_3$红宝石
AB_2O_4-$A^*B_2^*O_4$	尖晶石	$MgAl_2O_4$-$MgCr_2O_4$，$Mg(Al_{0.99}Cr_{0.01})_2O_4$红宝石尖晶石，亚铁盐(A,B)$Fe_2O_4$
A_2SiO_4-B_2SiO_4	橄榄石	Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4，端元为镁橄榄石和铁橄榄石，固溶体是橄榄石
$AAlSi_3O_8$-$BAlSi_3O_8$	长石	$KAlSi_3O_8$-$NaAlSi_3O_8$，高温

利用 Hume-Rothery 规则，可定性地很好预测固溶体的生成范围。当“规则”符合度高时，有可能得到完全的固溶体；当“规则”符合度差时，只有少量固溶体生成(部分固溶)。例如，尺寸相当的离子间等同替换可以生成完全的固溶体，典型代表是具有氯化钠型结构的镁的氧化物(MgO)和镍的氧化物(NiO)(图 4.4b)。MgO-CaO 系统被认为是最接近 MgO-NiO 系统的，因为二者的母相都取氯化钠结构。但是后者只有部分固溶体生成，这是由于离子尺寸相差太大(Mg^{2+}的离子半径为 0.086 nm，Ca^{2+}的离子半径为 0.114 nm)所致。在 2200℃时，晶体 $Ca_xMg_{1-x}O$ 中的固溶范围为 $0<x<0.5$ 时接近于 MgO，而为 $0.88<x<1.0$ 时接近于 CaO。注意，这些变化范围与相对离子尺寸具有相当好的一致性。将较大的 Ca^{2+} 嵌入较小的 Mg^{2+} 中形成 Ca_{Mg} 缺陷所消耗的能量，比将较小的 Mg^{2+} 嵌入较大的 Ca^{2+} 中形成 Mg_{Ca} 缺陷消耗的能量大。 142

近年来，Hume-Rothery 规则中的变量可以借由计算机模拟或用量子力学计算(参见第 2.10 节)定量地得到。

在有几种原子组分的固体中，固溶体的形成可能受限于原子组分的某一种，比如烧绿石结构氧化物 $Bi_2Pb_2O_7$ 和 $Tl_2Pb_2O_7$，它们形成了连续的固溶体，可由化学式表示为 $Bi_{2-x}Tl_xPb_2O_7$，x 从 0 到 2。在一些材料中，只有部分替换是可能的。例如，在 $SrCuO_2$ 中 Ca^{2+} 可以替换 Sr^{2+}，且替代范围为 $Ca_xSr_{1-x}CuO_2$，x 从 0 到 0.6，也就是说，从 $SrCuO_2$ 到 $Ca_{0.6}Sr_{0.4}CuO_2$。在其他情况下，双重置换是必须的。例如，烧绿石矿物样品有一个通用化学式$(Na,Ca)_2(Nb,Ta)_2O_6(O,OH,F)$。名义上的母相化学式为 $Na_2(Nb,Ta)_2O_7$。Nb 和 Ta 组分之间形成完全的固溶体是可能的，因为它们都是具有相似尺寸的 M^{5+} 离子。类似的替换却不能在 Na^+ 和 Ca^{2+} 之间发生，因为这样会造成电荷不平衡。Ca^{2+} 比 Na^+ 多出来的正电荷可以由 O^{2-}、OH^-、F^- 不同的组合来补偿。在母相 $Na_2(Nb,Ta)_2O_7$ 中，每当一个 Na^+ 被 Ca^{2+} 所取代，则同时会有一个 O^{2-} 被一个 OH^- 或一个 F^- 取代。

在名义上显示点缺陷集聚的系统中，可发现一些很有意义的效应。钙钛矿结构——ABO_3(其中 A 代表一个大尺寸离子，B 代表一个中等尺寸离子)——许多氧 143

化物都具有这种结构，它们之间的固溶体可以方便地制造出来。作为固体电池和燃料电池中的电解质，钙钛矿结构材料中集聚的大量空位对于固体电池和燃料电池中的电解质来说，就具有重要意义。这一类材料的典型代表在钙钛矿结构相固溶体 $CaTiO_3$-$La_{2/3}TiO_3$ 和 $SrTiO_3$-$La_{2/3}TiO_3$ 中被发现。在这两种固溶体中，La^{3+} 取代碱土金属离子 A^{2+}，每两个 La^{3+} 置换产生一个空位(参见第1.11.7节)。例如



$$La_2O_3 + 3TiO_2(SrTiO_3) \longrightarrow 2La_{Sr}^{\cdot} + V_{Sr}^{2\prime} + 3Ti_{Ti} + 9O_O$$

上面式子等价于 $La_2Ti_3O_9$(也就是 $La_{2/3}TiO_3$)与 $SrTiO_3$ 之间的反应。

在低浓度的镧掺杂中，空位随机分布在现有的负离子位置[①]。但是，当 La^{3+} 浓度增加，从而空位的数量增加时，二者趋向于在晶体中有序排列。

4.3　点缺陷和偏离化学计量

表4.3中列出的许多二元无机相都具有很大的组成范围[②]。除了二元化合物，三元乃至更复杂的材料都可能在一种或所有原子组分上表现出非化学计量性。

表4.3　非化学计量二元相

化合物	近似化学式	组分变化范围[a]
	氯化钠结构的氧化物	
TiO_x	$\sim TiO$	$0.65<x<1.25$
VO_x	$\sim VO$	$0.79<x<1.29$
Mn_xO	$\sim MnO$	$0.848<x<1.00$
Fe_xO	$\sim FeO$	$0.833<x<0.957$
Co_xO	$\sim CoO$	$0.988<x<1.000$
Ni_xO	$\sim NiO$	$0.999<x<1.000$
	萤石结构的氧化物	
CeO_x	$\sim Ce_2O_3$	$1.50<x<1.52$
	$\sim Ce_{32}O_{58}$	$1.805<x<1.812$
PrO_x	$\sim PrO_2$	$1.785<x<1.830$
UO_x	$\sim UO_2$	$1.65<x<2.20$
	$\sim U_4O_9$	$2.20<x<2.25$
	硫化物	
TiS_x	$\sim TiS$	$0.971<x<1.064$
	$\sim Ti_8S_9$	$1.112<x<1.205$
	$\sim Ti_3S_4$	$1.282<x<1.300$
	$\sim Ti_2S_3$	$1.370<x<1.587$

① 此处“负离子”疑为“正离子”。——译者注

② 当需要强调可变相组成等情况时，化学式前面加一“～”符号。

（续表）

化合物	近似化学式	组分变化范围[a]
	硫化物	
	$\sim TiS_2$	$1.818<x<1.923$
CrS_x	$\sim Cr_2S_3$	$1.463<x<1.500$
	$\sim Cr_3S_4$	$1.286<x<1.377$
	$\sim Cr_5S_6$	$1.190<x<1.203$
	$\sim Cr_7S_8$	$1.136<x<1.142$
Fe_xS	$\sim FeS$	$0.9<x<1.0$
Nb_xS	$\sim NbS$	$0.92<x<1.00$
Ta_xS_2	$\sim TaS_2$	$1.00<x<1.35$

[a] 所有的成分范围均与温度相关，该表的数据只作为引导之用。

说明化合物组成可变性的最简单的方法是将点缺陷放进晶体中。这可能会涉及置换、非平衡空位的组合或附加额外的间隙原子。这种方法的一大优点是，结晶模型很容易构建，且能方便地利用缺陷反应方程式进行分析（参见第1.11节）。下一节给出这方面的实例。

4.3.1 置换式点缺陷：砷化镓(GaAs)

在800℃时，砷化镓相对于标准的GaAs组成有一个很小的富As的组成变化范围，因此成分组成可在GaAs和$Ga_{0.9998}As_{1.0002}$之间变化。这种成分组成的不平衡被认为是由于不平衡的反占位缺陷，即As原子占据了Ga原子的位置，形成$Ga_{1-x}As_{1+x}$所致。反占位缺陷的数量是温度的函数，从而产生一个温度敏感的组成范围。那些多出来的As原子形成置换式点缺陷As_{Ga}，并分布在整个固体中。

有多种途径可引发这种化学计量的变化。多余的As原子可能通过气相聚合，并在As和Ga原子的位置添加到晶体表面： 144

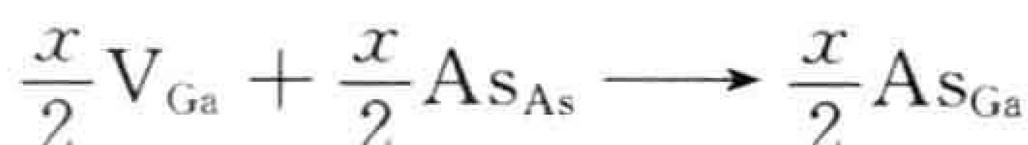


$$2x\mathrm{As(GaAs)} \longrightarrow x\mathrm{As_{Ga}} + x\mathrm{As_{As}}$$

生成的材料可用公式$(GaAs_x)As_{1+x}$表示，其中占据Ga原子位置的原子写在括号中。这种模型显示晶体中不存在空位。另一种可能是，一些Ga原子可能会变成气相而失去，在原来镓的位置形成空位，这些空位的一半被砷原子填充：



$$x\mathrm{Ga(GaAs)} \longrightarrow x\mathrm{Ga(g)} + x\mathrm{V_{Ga}}$$



$$\frac{x}{2}\mathrm{V_{Ga}} + \frac{x}{2}\mathrm{As_{As}} \longrightarrow \frac{x}{2}\mathrm{As_{Ga}}$$

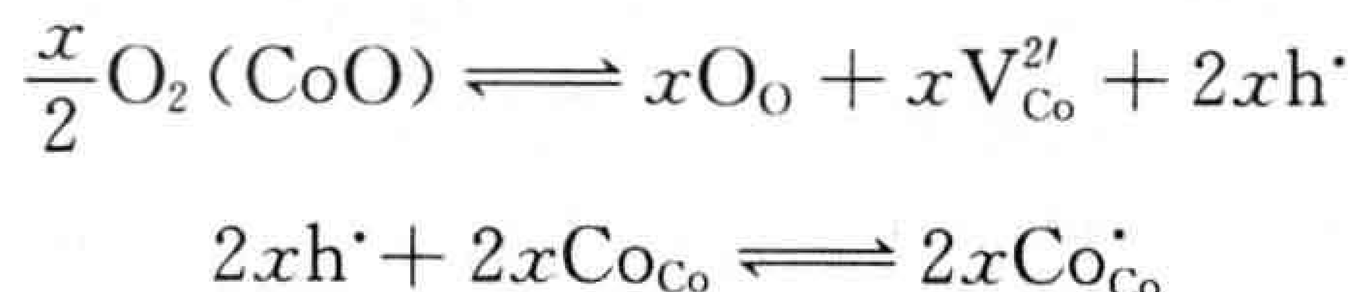
以上可以产生一个化学式为$(Ga_{1-x}As_{x/2})As_{1-x/2}$的晶体，其中占据Ga位置的原子写在括号里。这种模型显示在晶体的Ga和As的亚晶格中都存在空位。 145

这种点缺陷模型应该认为是一级近似。对化学计量GaAs的计算表明，位于镓和砷位置上的平衡空位数量，V_{Ga}和V_{As}，都是存在的，平衡缺陷的组合也是如

此。对非化学计量材料的计算无疑会进一步求出最符合实际的缺陷数量。

4.3.2 空位:氧化钴(CoO)

最著名的因空位数量不同而显示小范围组成变化的无机化合物当属过渡金属二氧化物,但许多其他氧化物也可归于这一类。氧化钴(CoO),取氯化钠晶体结构,就是一个典型代表。这种氧化物通常是富氧的,而且组成变化被认为是由于正常被占据的金属原子位置所产生空位的数量引起,并用公式 $Co_{1-x}O$ 表征。在化学计量晶体中,每个组分离子的名义电荷是 Co^{2+} 和 O^{2-}。在包含金属空位的晶体中,可能会提供一个有效的负电荷 $V_{Co}^{2\prime}$。而由于空穴产生,它一般认为是由于位于正常位置上的 Co^{2+} 离子产生 Co^{3+} 缺陷,便可实现电荷补偿。金属离子空位的形成可写成如下正规的公式:



$$\frac{x}{2}O_2(CoO) \rightleftharpoons xO_O + xV_{Co}^{2\prime} + 2xh^{\cdot}$$

$$2xh^{\cdot} + 2xCo_{Co} \rightleftharpoons 2xCo_{Co}^{\cdot}$$

现在晶体包含两种缺陷点,Co^{2+} 空位和两倍数量的 Co^{3+}。这些变化的电子学含义将在第 7 和第 8 章讨论。

4.3.3 间隙(原)子:La_2CuO_4 和 $Sr_2CuO_2F_2$

La_2CuO_4 相中包含三价的 La 和二价的 Cu,且取一个轻微畸变的 K_2NiF_4 结构的变种,其中 CuO_6 正八面体由于 Jahn-Teller(姜-泰勒)效应①沿 c 轴被拉长(在超导文献中这种结构一般称为 T 或者 T/O 结构)。La_2CuO_4 结构包含钙钛矿 1 型的 CuO_6 八面体层片,层片沿厚度方向一层一层地堆叠起来(图 4.5)。

146

在空气中加热 CuO 和 La_2O_3 进行制备时,得到的化合物通常是化学计量的,其化学式是严格的 La_2CuO_4。但是,在较高压力的氧中加热时,可以很容易地引发氧含量的少量变化,生成化学式为 $La_2CuO_{4+\delta}$ 的化合物。在制备这些化合物的温度下,多余的氧以间隙式点缺陷的形式被引入结构中,这些间隙式点缺陷随机占据 LaO 层间的中间位置。它们被如此放置是为了尽可能远离 La^{3+} 离子,并且尽可能位于 La^{3+} 四面体的中心。

氧的间隙化可表示如下:



$$\frac{x}{2}O_2 \longrightarrow xO_i^{\times}$$

当间隙氧原子变为氧离子时,必须提供电子,与此同时产生两个空穴:

① 在常规 MO_6 八面体配位多面体中,通过八面体的畸变,过渡金属离子 Cr^{2+},Mn^{3+},Co^{2+},Ni^{3+} 和 Cu^{2+} 可以保持稳定,因此有两个长键和四个短键,反之亦然。这叫作 Jahn-Teller 效应。

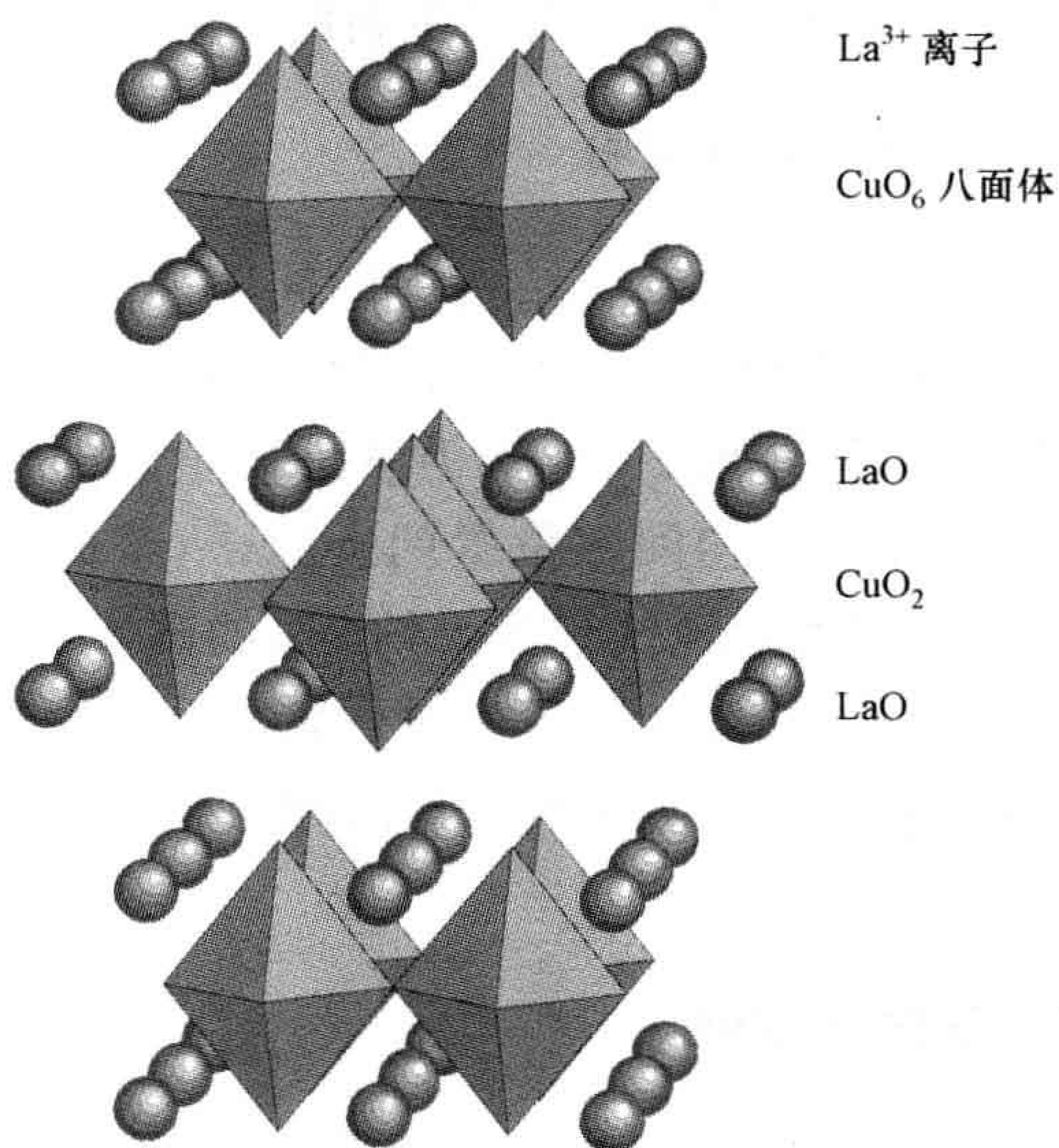
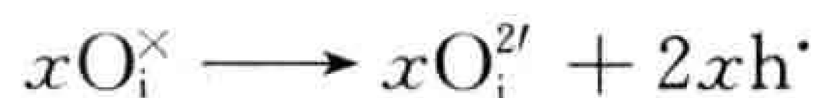


图 4.5 La_2CuO_4的晶体结构表示为CuO_6的畸变正八面体和La^{3+}离子的堆积
c 轴与层面垂直；平行于 c 轴的平面组分是…LaO，CuO_2，LaO CuO_2…



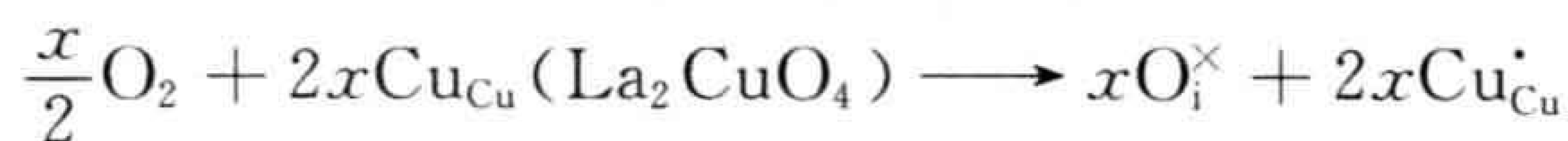
$$xO_i^{\times} \longrightarrow xO_i^{2\prime} + 2xh^{\cdot}$$

不妨假设空穴位于两个Cu^{2+}上，(Cu_{Cu})变成Cu^{3+}($Cu_{Cu}^{\cdot}$)离子①：



$$2xh^{\cdot} + 2xCu_{Cu} \longrightarrow 2xCu_{Cu}^{\cdot}$$

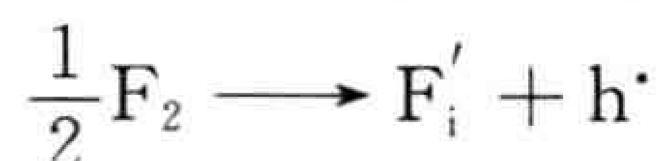
也就是说，一个氧间隙创造出两个Cu^{3+}离子： 147



$$\frac{x}{2}O_2 + 2xCu_{Cu}(La_2CuO_4) \longrightarrow xO_i^{\times} + 2xCu_{Cu}^{\cdot}$$

这些富氧固体的电子学性质与典型的绝缘陶瓷La_2CuO_4完全不同。结果，这种材料首先变成金属再变为超导体(参见第 8.5 节)。

化合物$Sr_2CuO_2F_2$也取K_2NiF_4结构，在通常状态下，它为不良导体。类似于La_2CuO_4，多余的F^-离子被放在(或多或少)同样的间隙中，得到过组分的$Sr_2CuO_2F_{2+x}$。化学计量的变化再一次导致固体转变为金属和超导体，这是由于产生了空穴：



$$\frac{1}{2}F_2 \longrightarrow F_i^{\prime} + h^{\cdot}$$

这些空穴可以位于Cu^{2+}离子上，形成Cu^{3+}。

以上这些间隙间的反应是极为重要的，而且当这些相中的任一个在某一温度

---

① 空穴的位置往往有些不确定性，而在许多类似材料中，广泛认为O^{2-}离子位置形成O^-或许是正确的情形。

下加热时会发生扩散，它们有序排列，进而产生新的结构。

4.3.4　间隙式杂质：合金和氢化物

有许多金属的合金含有插入到金属结构中的间隙原子。传统上讲，人们研究的大多数间隙式合金是那些含有碳和氮的过渡族金属，因为加入这些原子可以显著增加这些金属的硬度。从世界范围看，钢仍然是最重要的传统间隙式合金。它含有随机分布在铁的面心立方结构间隙位置的碳原子，该面心立方结构构成奥氏体相，奥氏体相的组分变化范围从纯铁到含大约7%的碳。

当前，氢的储存变得日益重要，氢原子被化合插入金属中形成间隙式合金意义非凡。铌就是一个典型代表。这种金属可以与间隙氢化合形成有限成分的间隙式合金，成分接近 $NbH_{0.1}$。

4.3.5　缺陷变化：氧化锌(ZnO)

氧化锌通常是一种具有窄化学计量范围的n型半导体。很多年来，人们一直认为它的这种电子学行为是由于 $Zn_i^{\cdot}$ (Zn^+)间隙的存在，但现在看来，这种简单氧化物的缺陷结构显然更加复杂。可以认为，其中点缺陷的主要存在形式是空位：V_O，V_{Zn}；间隙原子：$Zn_i^{\cdot}$，O_i；反占位缺陷：O_{Zn}，Zn_O。以上每一种都可显示各种电荷状态，并且可以占据晶体中几个不同的间隙位置。加上这些，总共有20个或更多的缺陷种类可以被指定。

148

借由计算，可以提供上述各类缺陷形成能的信息。广义来说，缺陷的数量 n_d 与第2章描述的同一类方程所确立的形成能有关：

$$n_d = N_s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

式中，N_s 是所论及问题中受缺陷影响的位置数；E 是缺陷形成能；k 是 Boltzmann 常数；T 是热力学温度(K)。利用计算得到的缺陷形成能，可以得到如下的一般结论：在富锌条件下，更占优势的是形成氧空位，$V_O^{2\cdot}$；而在富氧条件下，更优先形成中性锌空位，V_{Zn}。因此，缺陷类型就随着晶体在富锌和富氧的不同条件下来回变化。

化学上，这可以借助缺陷形成方程来表达。当锌的分压力占优势时，富锌的材料可以通过从气相中俘获锌原子来配制：



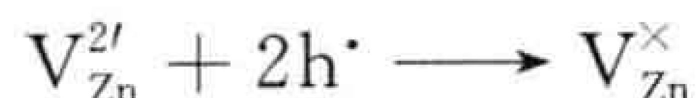
$$Zn(ZnO) \longrightarrow Zn_{Zn} + V_O^{2\cdot}$$

式中，Zn_{Zn} 表现为一个 Zn^{2+} 存在于一个普通的正离子位置上；而且 $V_O^{2\cdot}$ 作为一个氧的空缺存在于一个正常的负离子位置上。类似地，富氧材料可以通过向气相中失去锌原子来形成：



$$Zn_{Zn} \longrightarrow Zn(g) + V_{Zn}^{2\prime} + 2h^{\cdot}$$

在这个方程中，锌是作为原子而不是离子而失去的，而且剩下的两个电子必须贡献给 Zn^{2+}，只有这样才有可能，于是在晶体中形成了两个空穴。这些空穴可以在空位旁边，以形成一个中性的缺陷，V_{Zn}：



$$V_{Zn}^{2'} + 2h^{\cdot} \longrightarrow V_{Zn}^{\times}$$

4.3.6 有缺陷的尖晶石(M_2O_3)

正常的尖晶石型结构具有 AB_2O_4 的化学式，在立方密堆氧离子构成的基体中，A^{2+} 离子占据四面体间隙，B^{3+} 离子占据八面体间隙(参见补充材料 S1)。在适度温度下制备的许多氧化物，在维持 M_2O_3 的组成下，都取这种结构。人们熟知的有 γ-Al_2O_3，γ-Cr_2O_3，γ-Fe_2O_3 以及 γ-Ga_2O_3 等。其中，氧化铝是很重要的表面活性材料，而氧化铁则广泛应用于信息的磁记录。

由于这些相是在低温下制备，因此它们一般有较差的结晶性，而且可能包含着不同数量的水，这种现象使得这些结构不适合用 X 射线衍射来评价。不过，针对它们的研究已显示出这些化合物具有正离子空位，这些空位既可分布在八面体间隙，又可分布在四面体间隙中。因此，这些化合物有着类似于尖晶石的化学式 $V_M M_8 O_{12}$。但这也许并不适用于所有材料。密度泛函理论计算表明，在 γ-Al_2O_3 中，所有的空位都位于八面体间隙，从而其结构可以由化学式(Al)[$Al_{1.67}V_{0.33}$]O_4 表示，其中四面体配位 Al 写在小括号( )中，而八面体配位 Al 则写在方括号[ ]中。类似地，有证据表明，更为复杂的有序缺陷模式可能出现在磁性 γ-Fe_2O_3 材料中，这可能是磁性相互作用的结果。

4.4 缺陷团簇

4.4.1 点缺陷聚集

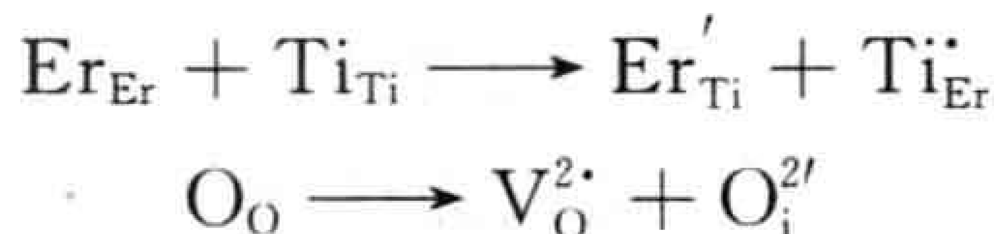
即使当非化学计量化合物相的组成范围维持在很窄的范围，但复合缺陷结构仍能出现。不论是原子模拟还是量子力学计算，都表明点缺陷倾向于组成团簇。在很多体系中，孤立的点缺陷已被确定结构的点缺陷集合所替换。因此，这些材料会包含着一定量的体缺陷。

在低浓度下，缺陷团簇可以随机地排列，用以模仿点缺陷但在更大的尺度内。在掺杂磷(P)的氧化锌(ZnO)中看来就是这种情况。这种容易出现的缺陷体现为磷替代了 Zn，$P_{Zn}^{\cdot}$，并且锌位置产生空位，$V_{Zn}^{2'}$。这些缺陷并非孤立存在，而是优先地形成由($P_{Zn}^{\cdot}+2V_{Zn}^{2'}$)组成的缺陷团簇。

缺陷团簇在氢化物相中同样显著存在。例如，由溶胶-凝胶法制备的锐钛矿纳米晶体在钛的位置上就包含大量空位，每个空位周围有四个质子相补偿，构成一个

$(V_{Ti}^{4\prime}\,4H^{\cdot})$团簇。这些质子与氧离子一起构成$OH^-$离子和一个空位——氢氧根团簇是一个等效而合理的描述。类似的团簇在其他氢氧化系统中很常见，最具代表性的是在γ-MnO_2中的Mn^{4+}空位加上$4H^{\cdot}$，被称为Reutschi团簇。

在烧绿石结构$Er_2Ti_2O_7$中的反占位缺陷已经在前面提到过(参见第1.10节)。这些缺陷也发生在非计量化合物$Er_{2.09}Ti_{1.94}O_{6.952}$中，相对于标准化学计量的母相，这种物质稍微富$Er_2O_3$。这种反占位对的形成有氧空位的形成相伴：

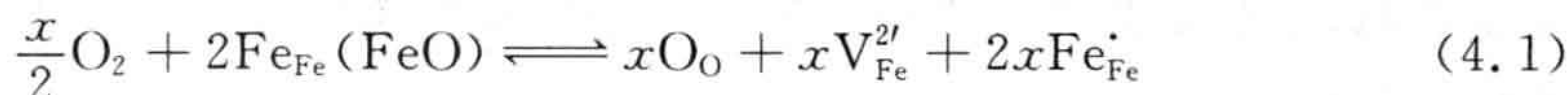


$$Er_{Er} + Ti_{Ti} \longrightarrow Er_{Ti}' + Ti_{Er}^{\cdot}$$
$$O_O \longrightarrow V_O^{2\cdot} + O_i^{2\prime}$$

150　这些缺陷并不是以独立的形式出现，而是团簇在一起构成$(Er_{Ti}', Ti_{Er}^{\cdot}, V_O^{2\cdot}, O_i^{2\prime})$单元。

4.4.2　氧化亚铁，浮氏体(Wüstite)

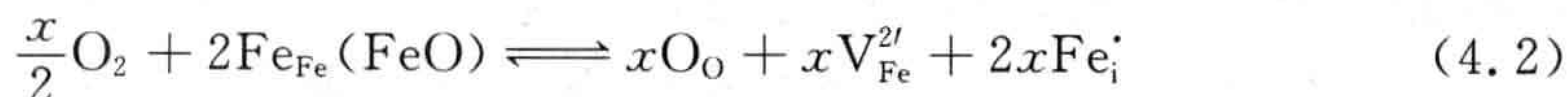
铁的一氧化物，化学式大致是FeO，通常按其方铁矿的矿物名称称为浮氏体，比之化学式$FeO_{1.0}$总是富氧的，而且金相相图表明，它存在于氧的质量分数大约在23%～25.5%之间($Fe_{0.956}O$～$Fe_{0.865}O$，温度1300℃下)(参见第1.5节)。虽然这是最早的团簇几何实例之一，但这种一氧化铁仍然是持续研究的主题。在化学计量晶体中，组分的名义电荷是Fe^{2+}、O^{2-}。在正常的存在金属空位的晶体中，电荷由空穴的形成来补偿。这些空穴通常被认为是由占据二价铁离子变成缺陷$(Fe_{Fe}^{\cdot})$时形成：



$$\frac{x}{2}O_2 + 2Fe_{Fe}(FeO) \rightleftharpoons xO_O + xV_{Fe}^{2\prime} + 2xFe_{Fe}^{\cdot} \quad (4.1)$$

虽然从某种意义上讲这是正确的，但是大部分组成范围中并未出现孤立的铁空位。取而代之的是小的原子团和空位聚集成各种各样的缺陷团簇，这些团簇遍布浮氏体点阵中(图4.6)。证实这些团簇相比于孤立点缺陷有更高的稳定性，是原子模拟技术的早期成果之一。

最稳定的团簇是四个正离子空位聚集在一个离子周围形成四面体几何结构，叫作4∶1团簇。氯化钠型结构中的正离子正常情况下占据着八面体间隙位置，在八面体中每个金属原子周围有六个非金属原子与之相配。4∶1团簇中心的Fe^{3+}被转移到一个正常非占据的四面体间隙位置，在四面体间隙位置上的正离子周围有四个正离子与之配合。由于氯化钠构型中的四面体间隙位置一般是空的，则Fe^{3+}位于填隙位置。方程式(4.1)现在可以被修改为



$$\frac{x}{2}O_2 + 2Fe_{Fe}(FeO) \rightleftharpoons xO_O + xV_{Fe}^{2\prime} + 2xFe_i^{\cdot} \quad (4.2)$$

位于间隙位置的正离子之所以是稳定的，是由于其周围空穴的存在，反之亦然。这种结构性片段发现于磁铁矿Fe_3O_4所取的尖晶石结构中，因此组成大致为FeO中的氧过量是由Fe_3O_4片段组织产生的，它是氧含量次高的铁氧化物。

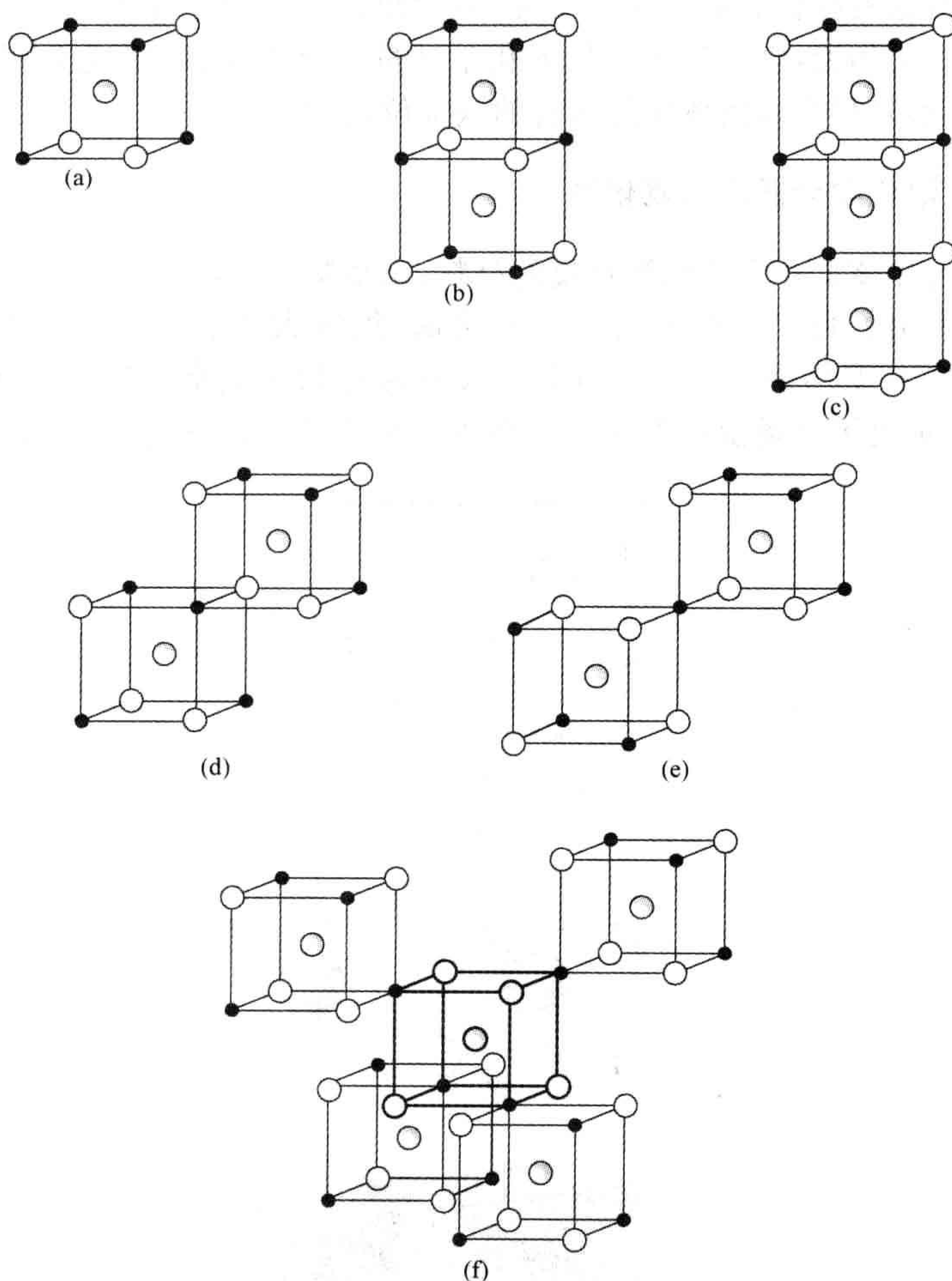


图 4.6 $F_{1-x}O$ 中的点缺陷团簇

(a) 4∶1, (b) 6∶2, (c) 8∶3, (d) 7∶2, (e) 7∶2, (f) 16∶4。空心圆圈表示正常位置的 O^{2-} 离子,阴影圆圈表示四面体间隙位置的 Fe^{3+} 填隙离子,小的实心圆圈表示 Fe^{2+} 空位。在(f)中,四个 4∶1 团簇按四面体位置排列在中心深色轮廓的团簇周围。

4∶1 结构可看作是其他团簇几何的基础,这些团簇(图 4.6)都可以由 4∶1 结构单元聚集而形成,通过面相接形成 6∶2 和 8∶3 团簇,通过边相接形成 7∶2 团簇,或者通过角相接形成 7∶2 团簇或 16∶4 团簇。

将这些团簇聚集成单元的力量相对来说比较微弱,因为所有的几何团簇都随着温度、组成、氧的分压而变化。广泛地讲,相对孤立的 4∶1 团簇存在于高温环境和富铁的组成中。当温度和铁的相对含量下降时,更复杂的团簇就出现了。在某种程度上可以说,4∶1 团簇在低温时聚集,高温时解离。

151

尽管针对这种材料已有许多的研究，然而出现在这种系统中的缺陷结构仍未完全搞清楚。比如说，已经证实在接近化学计量的氧化亚铁（组成大致为 FeO）中

152 就没有团簇，看来只有八面体间隙位置的铁空位出现。

4.4.3　超化学计量的二氧化铀

铀氧化物在核工业中是相当重要的材料，正是基于此，人类为探明它们的非化学计量行为做出了相当大的努力。二氧化铀（组成大致为 UO_2）晶体以理想的 MO_2 组成取萤石型结晶（图4.7a），但又可容易地制备成富氧形式。在这种状态

153 下，它就属于负离子过量萤石型结构相的大量非化学计量化合物中的一例。正如

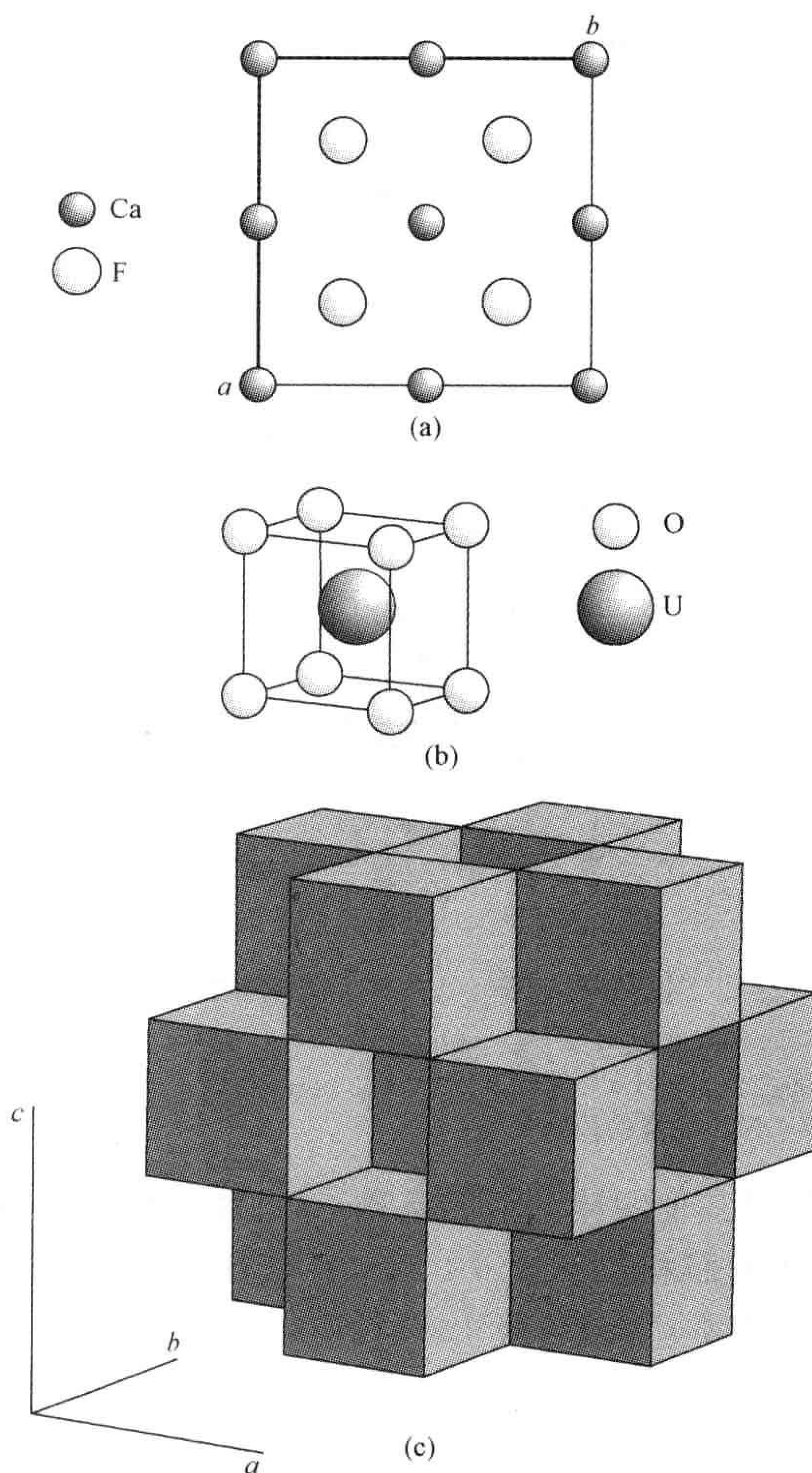


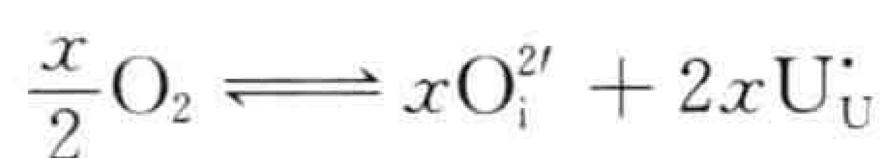
图4.7　UO_2 的理想化的萤石型结构

(a) 萤石 CaF_2 结构垂直于 c 轴的投影；(b) 一个 UO_8 立方体，位于萤石晶胞中心；(c) UO_8 立方体堆叠形成理想化结构。

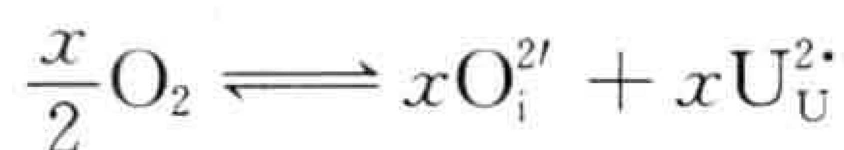
铁的二氧化物那样，超化学计量铀氧化物 UO_{2+x} 是最早进行结构方面研究的含有团簇的材料之一，现在仍然是继续研究的对象。

温度高于 1100℃时，铀氧化物存在的组成极限在组成 UO_2 和近似组成 $UO_{2.25}$ 之间。母相 UO_2 的萤石型结构可以认为是立方体通过共边形成的(图 4.7b 和 c)。简单地讲，组成的变化可以认为是由于填隙负离子的出现。每个包含铀离子的立方体与不包含铀离子的立方体相邻。这些空立方体中的 O^{2-} 的组合因此也是可能的，在富氧的 UO_{2+x} 中也正是这些填隙位置被占据。

在上述氧化物的例子中，固体中过量氧离子的组合由于引入过量的负电荷将破坏电荷平衡。这可以通过提高母体正离子的电荷来纠正，因此一部分 U^{4+} 必须变成 U^{5+} 或 U^{6+}。这可以写为



$$\frac{x}{2}O_2 \rightleftharpoons xO_i^{2\prime} + 2xU_U^{\cdot}$$



$$\frac{x}{2}O_2 \rightleftharpoons xO_i^{2\prime} + xU_U^{2\cdot}$$

对富氧材料最初的结晶学研究表明，缺陷结构是由随机间隙点缺陷组成的模型过于简单，而且点缺陷团簇是存在的。所提出的最早团簇几何之一是一种叫作 Willis 的结构，也就是 UO_{2+x} 中的 2∶2∶2 团簇。这种团簇由四个“空”的氧立方体构成，它们按规则萤石型结构结合在一起(图 4.8a 和 b)。这四个立方体每个都含有一个内部填隙的氧离子。它们并不在立方体中心，而是或移向沿两个立方体的体对角线〈111〉方向上(图 4.8c)，或移向其他两个立方体的面对角线〈110〉的平行线上(图 4.8d)。团簇由两个外围的〈111〉型立方体和两个中心的〈110〉型立方体组合而成(图 4.8e)。位于立方体中心的氧离子中的两个是由晶体中的过量氧衍生出来的，两个氧离子形成正常占位。这两个氧离子本来应该位于三个立方体的交界点，但移入了两个中心立方体的填隙位置(图 4.8e)，这样以来，就在三个立方体的交界点产生了两个氧空位。这种团簇就是根据它有两个常规氧离子移入形成填隙离子(称作〈110〉填隙)、两个正常的填隙(称作〈111〉填隙)、组合中有两个空位的事实来命名的。[在一些文献中，这些团簇被标记为 O′(〈110〉)和 O″(〈111〉)。同样地命名法也存在于负离子过剩的氟化物中(参见第 4.4.3 节)，被标记为 F′(〈110〉)和 F″(〈111〉)。显然，这容易同 Kröger-Vink 表示有效电荷的方法相混淆。因此，这里不采用这种命名法。需要的地方把这些位置记作 O1(〈110〉)或 F1(〈110〉)和 O2(〈111〉)或 F2(〈111〉)。]

正如浮氏体一样，原子模拟技术最早的应用之一就是探索这种团簇可能的稳定性。人们发现，相对于孤立的点缺陷而言，不仅是 2∶2∶2 分布，而且其他的一些团簇几何更容易获得。 **154**

应该指出，这种氧化物所表现的在宽泛组成范围中的真实缺陷结构，仍有许多

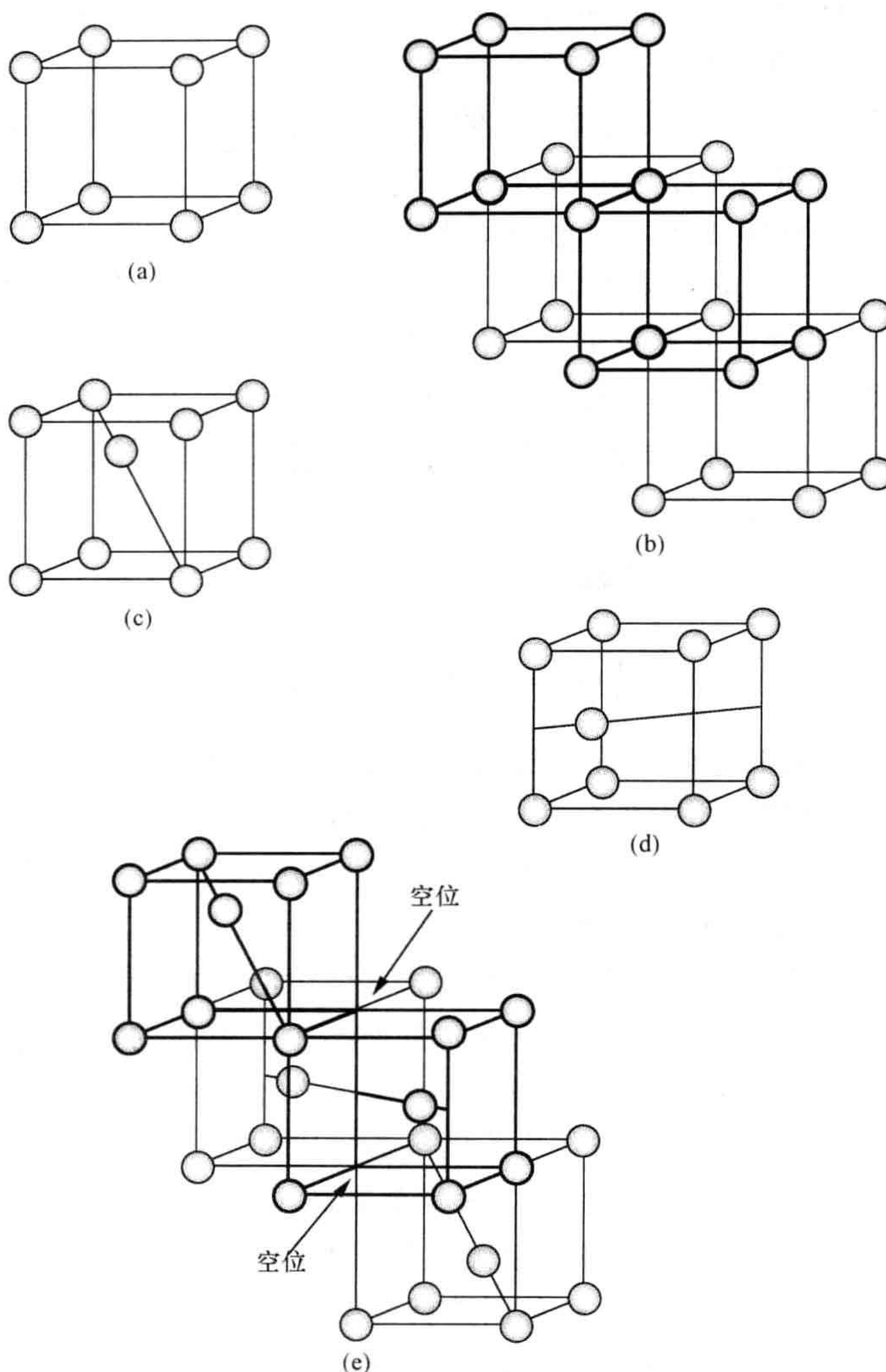


图 4.8　Willis 2∶2∶2 结构

(a)“空”的 O_8 立方体；(b) UO_2 结构中四个 O_8 立方体堆积；(c) 含⟨111⟩填隙氧离子的一个 O_8 立方体；(d) 含⟨110⟩填隙氧离子的一个 O_8 立方体；(e) 2∶2∶2 团簇。

未知。比如说，是不是只有一定数量的铀空位就能很好地解释实验数据，还是铀空位和氧填隙二者都存在，仍存在不确定性，至少是在某些成分范围内。

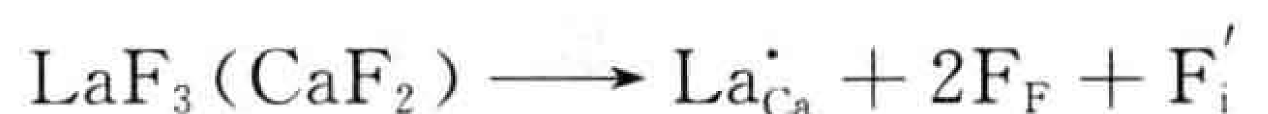
155

4.4.4　负离子过剩的萤石型结构

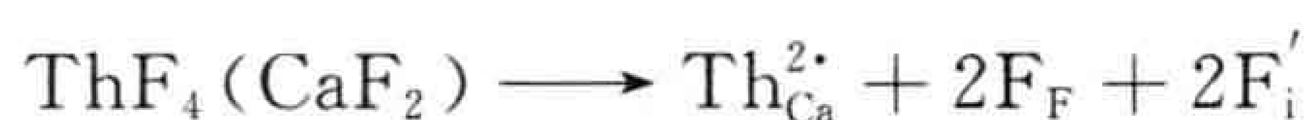
萤石(CaF_2)与其他一些高价氟化物，如 LaF_3、YF_3、ThF_4 和 UF_4 等反应之后的产物，可作为负离子过剩萤石型结构材料的典型。在所有的情况下都会形成具有宽组成范围的非化学计量相，而母体结构可以容纳摩尔分数大约 50% 的添加氟化

物，以形成负离子过剩萤石型结构。例如，CaF_2-YF_3 系统中非化学计量结构相在1100℃的极限组成比约为 $0.6CaF_2 : 0.4YF_3$。化学式可以写作 $Ca_xY_{1-x}F_{2+x}$，x 取值范围是 0～0.4。

跨越所有这些系统的相范围，金属原子 La、Y 和类似者会替代正离子亚点阵中的钙离子。电荷平衡由进入晶体的附加氟离子 F^- 来确保，这对于一级近似来说，可以认为是 F^- 占据了空心的配位多面体（F_8）（参见图 4.7）：



$$LaF_3(CaF_2) \longrightarrow La_{Ca}^{\cdot} + 2F_F + F_i'$$



$$ThF_4(CaF_2) \longrightarrow Th_{Ca}^{2\cdot} + 2F_F + 2F_i'$$

每个 M^{3+} 需要容纳一个填隙离子与之配合，每个 M^{4+} 需要容纳两个填隙离子与之配合。

存在大量已知的负离子过剩萤石相关结构，其中一小部分列于表 4.4 中。这些相的缺陷化学极其复杂，因篇幅所限不能在此详述。缺陷结构可粗略地分为三大类：随机填隙，它实际上几乎鲜能存在；缺陷团簇，可能有序也可能无序；还有被调制的结构。后者将在第 4.10 节介绍，这里仅讨论某些团簇几何。 156

表 4.4 一部分负离子过剩的萤石相关结构

系统	近似成分变化范围
$Zn(N,O,F)_x$	$2.12<x<2.25$
$Nb_2Zr_{x-2}O_{2x+1}$	$7.1<x<12$
Lu 的氧氟化物（Ln＝Y，Sm～Lu）	典型的 $MX_{2.12}$～$MX_{2.20}$
ZrO_2+ZrF_4	典型的 $MX_{2.12}$～$MX_{2.20}$
ZrO_2+UO_2F	典型的 $MX_{2.12}$～$MX_{2.20}$
AF_2-BiF_3（A＝Sr，Ba）	$MX_{2.45}$～$MX_{2.5}$
$(1-x)KF+xBiF_3$（$K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$）	$0.50<x<0.70$
$(1-x)RbF+xBiF_3$（$Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$）	$0.50<x<0.60$
U_4O_{9-y}	$UO_{2.235}$～$UO_{2.245}$
$(1-x)PbF_2+xInF_3$（$Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$）	$0<x<0.25$
$LnF_{3-2x}O_x$（Ln＝La～Nd）	$0.58<x<1$
$Ca_{1-x}M_xF_{2+2x}$（M＝Th，U）	$0<x<0.18$
$Ba_{1-x}Bi_xO_zF_{2+x-2z}$	$0<x<0.4$；$0<z<0.25$

正如 UO_{2+x} 的情况，对阴离子过剩萤石相的结晶学研究表明，团簇中填隙离子和空位的排布展现得非常复杂。这些团簇中的一部分相对简单，可以想象它们的结构，比如上文中讲过的 2：2：2 团簇，但大部分极其复杂。事实上，这些相的真实缺陷仍有一些不确定性，即使是研究最多的 CaF_2-YF_3 系统中的 $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ 也不例外。因此，阅读以下的叙述时必须记住的一点就是很可能会有进一步的修正。

在负离子过剩萤石型结构中发现的许多团簇的构造基础是负离子四反棱柱。将立方体的每个面绕其对面旋转 45°就形成一个四反棱柱（图 4.9a 和 b）。另一个主要的团簇几何是立方八面体构型，借由切掉（截去）立方体的八个角，直到形成八

个等边三角形就构造了一个立方八面体(图 4.9c 和 d)。依照 MF_2 萤石型结构，MF_8 立方体可以变成 MF_8 四反棱柱，具体操作是，将一个 MF_8 立方体四个正常位置的负离子移入适当的 F1〈110〉缺陷位置，则在立方体顶点处留下四个空位(图 4.9e)。这一操作并没有改变正离子位置，但这种结构却包含了四个〈110〉填隙离子和四个负离子空位。如果对一组围在中心空心立方体四周的六个立方体都实行这样的操作，这样形成的中心多面体就是一个立方八面体，组成为 M_6F_{36}(图 4.9f)。如果团簇有一个中心负离子，则组成就变为 M_6F_{37}。

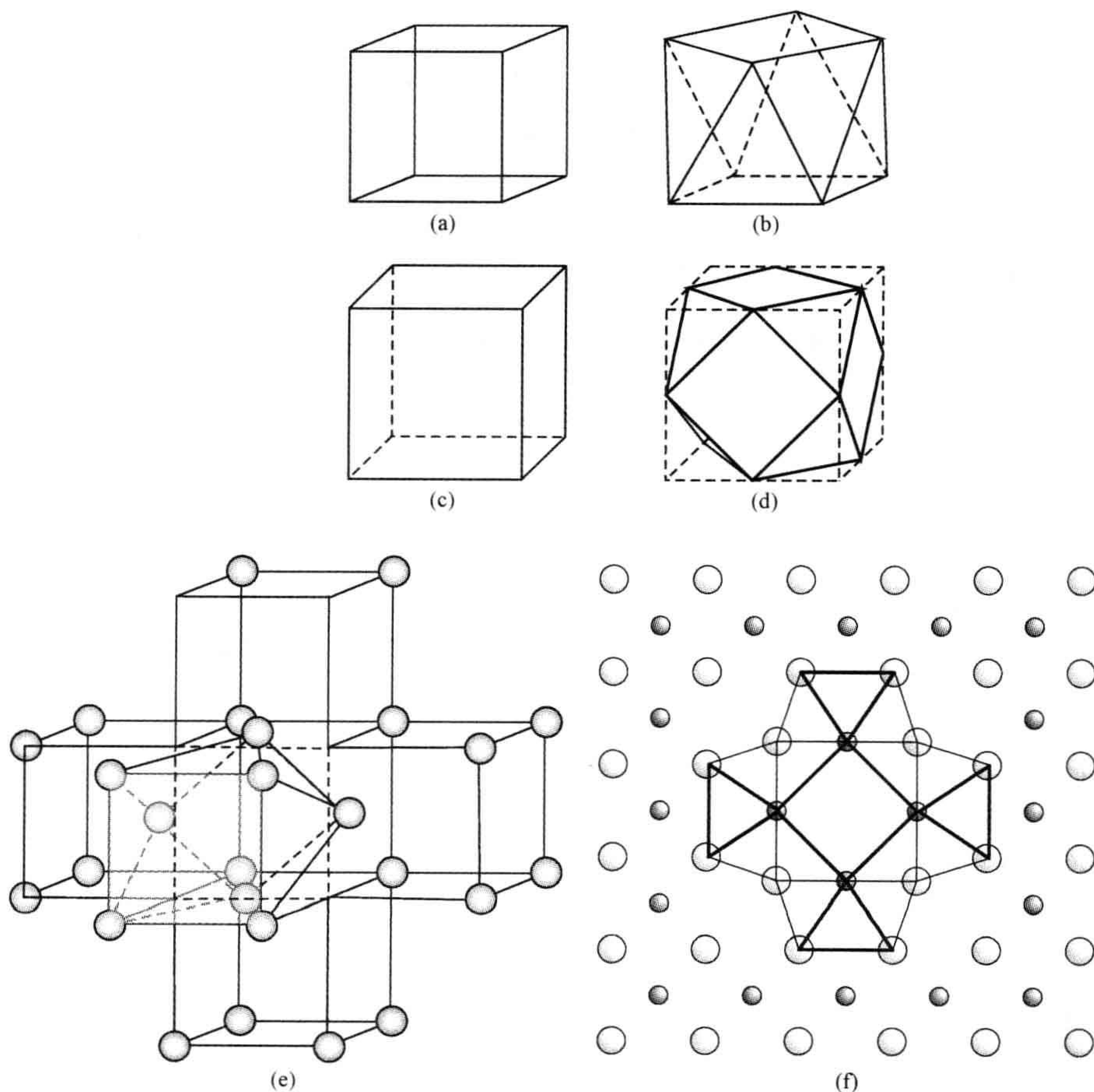


图 4.9　萤石型结构中的团簇

(a),(b) 立方体到四反棱柱的转变；(c),(d) 立方体到立方八面体的转变；(e)〈110〉填隙缺陷产生的一个四反棱柱；(f) 萤石型结构点阵中的 M_6F_{36} 团簇。平面内的正离子由小球表示，平面外的负离子由较大的球表示。

这些四反棱柱和立方八面体缺陷团簇的排列方式有很多种，非化学计量的组成可以由遍布晶体中的不定数目的团簇随机分布产生。这种现象发生在 $Ca_{0.94}Y_{0.06}F_{2.06}$ 中，它包含统计学分布的立方八面体团簇。

另外，团簇也可以有序，这种情形下新的本质上是自由缺陷的结构就会产生。在 PbF_2-ZrF_4 的相 $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ 中，其中 x 取值范围是 0～0.18，就发现了成对的四反棱柱。与反棱柱无序的排布一样，团簇的有序排布也是很常见的，产生了系列相 $Pb_nZr_2F_{2n+8}$，其中包括 Pb_3ZrF_{10}($n=6$)和 Pb_5ZrF_{14}($n=10$)(图 4.10)。这一系

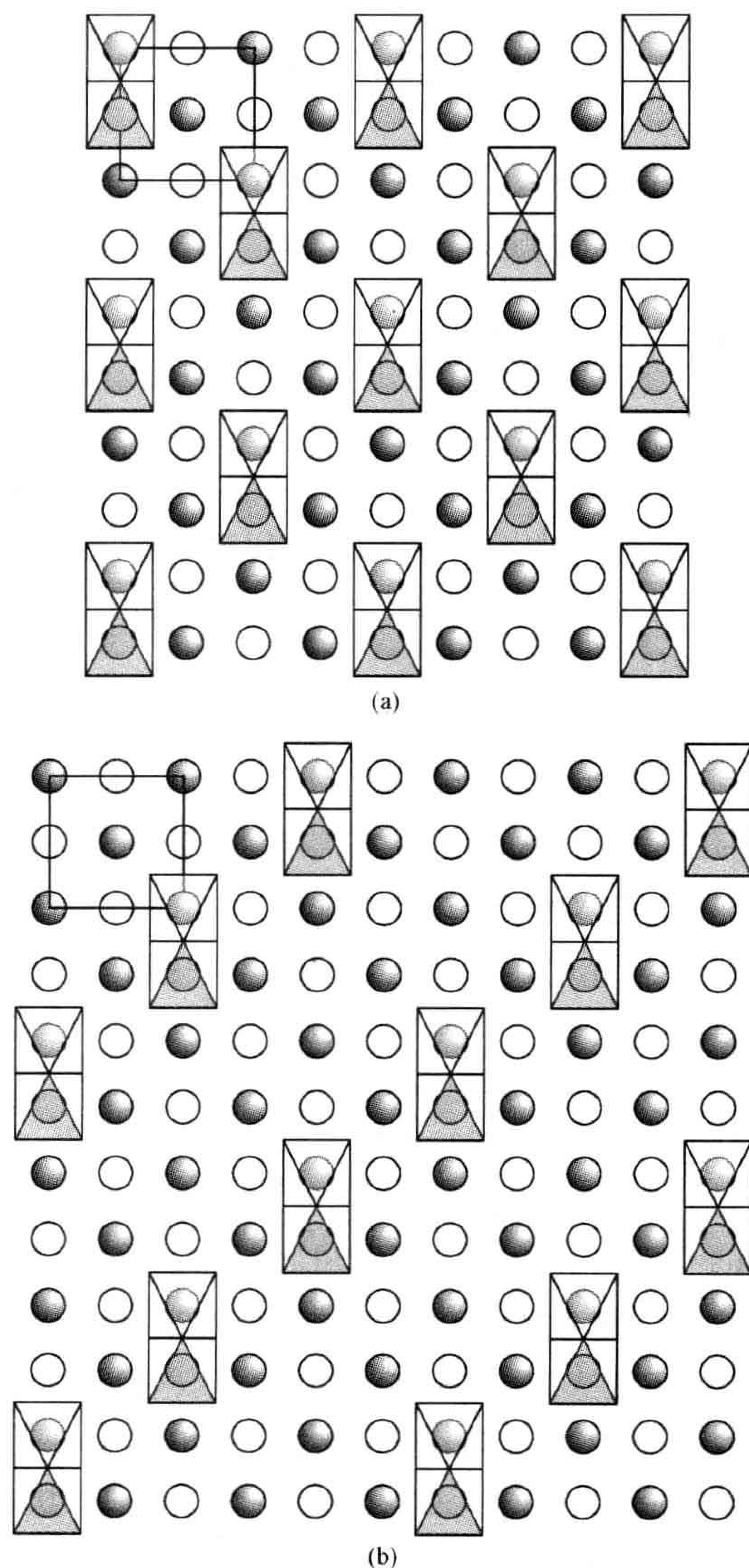


图 4.10 $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ 系统中有序结构的图解

(a) Pb_3ZrF_{10} 和(b) Pb_5ZrF_{14}。成对的四反棱柱位于两个水平面，由小方形图案表示。小球表示两个水平面的正离子；为简明起见，负离子省略未画出。萤石亚晶胞在每张图的左上角示出。[摘自 J. P. Laval, C. Depierrefixe, B. frit, G. Roult, *J. Solid State Chem.* **54**, 260～276(1984)。]

列有序结构的其他成员可以通过改变四反棱柱行之间的间隔来形成。

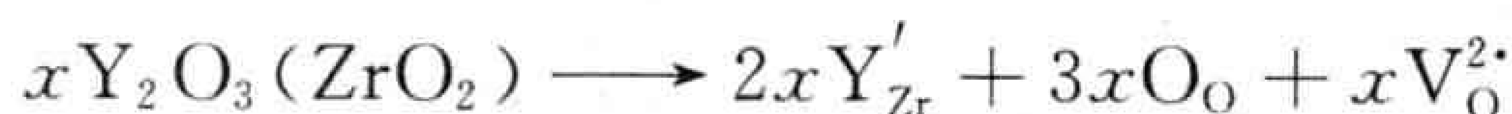
有序的立方八面体出现在许多结构中，例如 $Na_7Zr_6F_{31}$、$M_7U_6F_{31}$ 和 MTh_6F_{31} 相，以及 $Ba_4Bi_3F_{17}$ 相中，后者是在 BaF_2-BiF_3 系统中发现的有序负离子过剩萤石型结构。然而，这些有序结构中最重要的还是氧化物 $U_4O_{9-\delta}$ 所取的方式。它是次于上文介绍过的 UO_{2+x} 的第二高价氧化物(参见第 4.4.3 节)。它的组成不可能是严格的 U_4O_9，在一个萤石型结构基体中它由有序的 U_6O_{36} 立方八面体阵列组成，基于这种结构就足以说明这一点。

157　许多其他的团簇已被假定发生在这些系统中，同大量的有序结构一起存在，在这种有序结构中，团簇排列在规则的晶体学位置。

4.4.5　负离子缺位的萤石型结构

氧化锆 ZrO_2 是一种重要的陶瓷，在非常高的温度下仍维持很高的机械强度。159　可惜的是，纯氧化锆在高低温循环时往往发生断裂。为了克服这一缺点，更愿意选择一种立方形式——稳定的氧化锆。它是在氧化锆中添加其他氧化物合成的，两种最常用的添加氧化物就是氧化钙和氧化钇，分别可制作出氧化钙增强的氧化锆(CSZ)和氧化钇增强的氧化锆(YSZ)。

这两种材料都是具有宽组成范围的非化学计量相，也是负离子缺位型萤石型结构的非化学计量化合物类型的两例。ZrO_2 与 CaO 间的反应已在第 1.11.6 节中正式讨论过。作为一级近似，结构中包含 Ca^{2+} 代替 Zr^{4+}。电荷的不平衡由引进的负离子空位矫正。每一个进入氧化锆 ZrO_2 的 Ca^{2+} 同时产生一个氧空位，与此同时晶体的真实化学式可记作 $Ca_x^{2+}Zr_{1-x}^{4+}O_{2-x}$。氧化钇增强的氧化锆的形成与之类似。假定材料都是离子晶体：



$$xY_2O_3(ZrO_2) \longrightarrow 2xY'_{Zr} + 3xO_O + xV_O^{2\cdot}$$

两个 Y^{3+} 正离子代替两个 Zr^{4+} 正离子形成一个氧空位。

负离子缺位萤石型结构相的母体结构是立方萤石型结构(参见图 4.7)。与负离子过剩萤石相关的相一样，典型试样的衍射花样表明结构是非常复杂的，即使是研究最充分的材料，其真实的缺陷结构也远远没有搞清楚。举个例子，最知名的材料之一——氧化钇增强的氧化锆，早期研究认为空位周围的负离子排布在〈111〉形成局部的团簇，相当于之前介绍过的 Willis 2∶2∶2 团簇，最近，它的结构又是按负离子调制来描述的(参见第 4.10 节)。除此之外，模拟实验表明，氧空位倾向存在160　于掺杂钇离子的第二邻近位置，形成一个三角形团簇(图 4.11)。注意这些假设并不是相互排斥的：每一种在一定的温度和压力范围内才是正确的。

Pr-O 系是最早被研究的系统之一，虽然对缺陷结构的鉴别已经遇到极大困难。在空气中制备当加热到大约 930℃，得到最高价氧化物 PrO_2，它取萤石型结

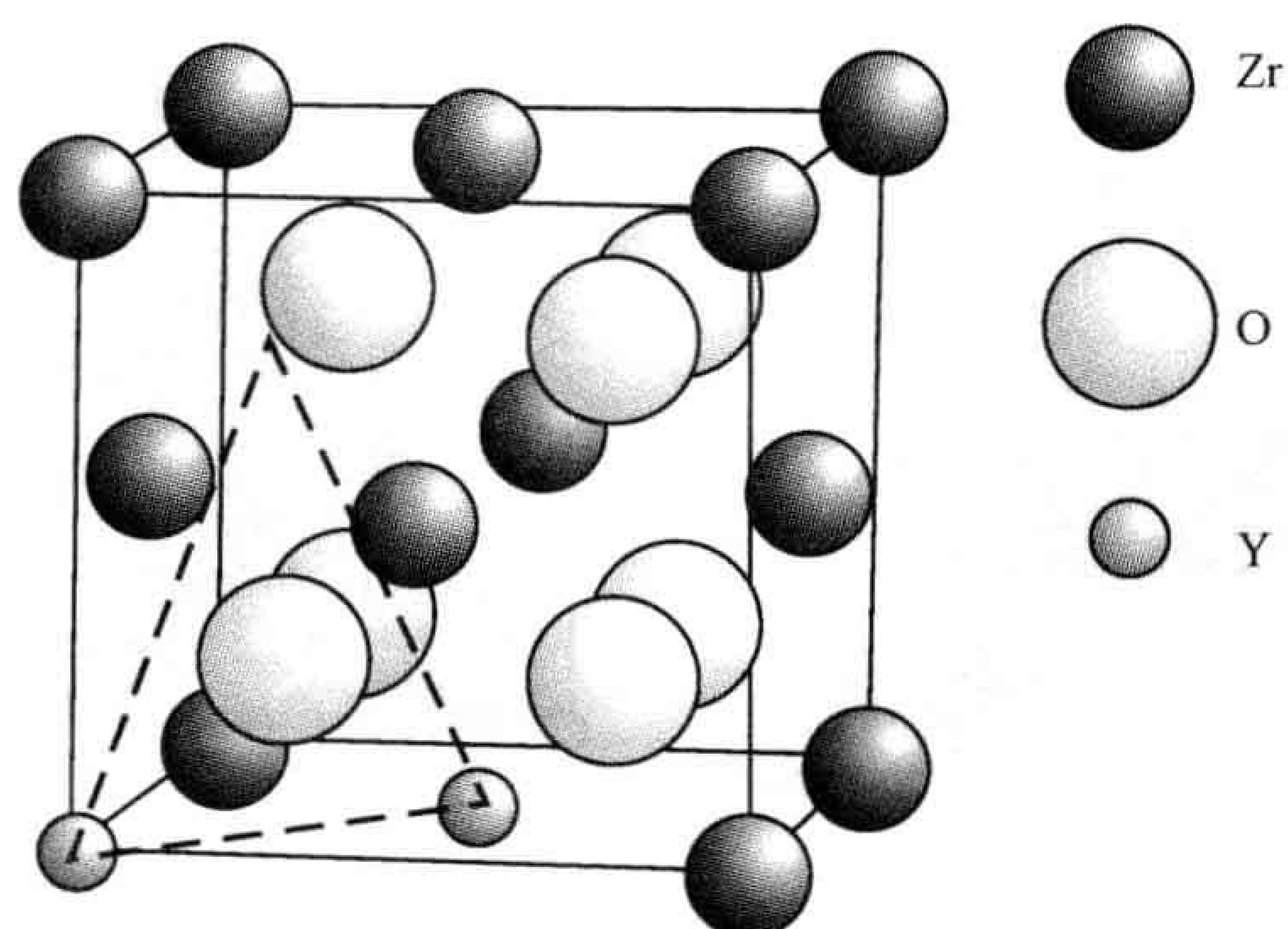


图 4.11 设想的氧化钇增强的氧化锆中的缺陷团簇
一个氧空位与两个最近邻钇离子配对。团簇中离子间的弛豫可以忽略。

构，组成接近于 $PrO_{1.833}$。在氧气中加热得以容易进行并使成分变化以得到这种结构。在较高的温度下，一种广泛的萤石型负离子缺失相被发现接近于 PrO_2，但是在较低温度下，这种相转变为稳定相的相似系列，可以用化学式 Pr_nO_{2n-2}（$n=7,9,10,11,12$）表示，其中每种物质只有一个非常小的组成范围。类似的情况发生在 Tb-O 系和 Ce-O 系中。Pr_2O_7 结构是很好的代表，取这种结构的有：Tb_7O_{12}，Y_6UO_{12}，La_6UO_{12}，In_6WO_{12}，$In_4Sn_3O_{12}$，In_5SnSbO_{12} 和 $In_{4+x}Sn_{3-2x}Sb_xO_{12}$。

关于这些相的结构的一个早期模式，是有序氧空位模式。发现于萤石母相中类型的 PrO_8 立方体被调整，通过移除立方体中被体对角线相连的顶角处，也就是沿着立方体 [111] 方向的两个相反的氧离子，金属就成为六配位的。类似地，只移除一个空位，就留下一个七配位的金属原子。这些立方体被有序化，因此，空位在萤石母相中形成串(strings)或片(sheets)。围绕着每个空位，都要发生十分明显的结构弛豫，因此各种不同的缺陷簇，其组成为 M_7O_{30}，就是这种情况恰如其分的描述。这些相的结构可认为是由这些团簇的某种有序化构成的。

针对以上所述以及相关的相，如 $Zr_3Sc_4O_{12}$，$Zr_{10}Sc_4O_{26}$ 和 $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$ 等，另一种可供选择的描述方法是，借助称为配位缺陷(coordination defect，CD)的团簇，用公式表示。这种团簇由萤石型结构衍生而来，却不是一组 MX_8 立方体，而是两列交错的 MX_4 四面体，沿着立方〈111〉方向(图 4.12a)连接而成。如果只画出一组四面体，则这种排列相当清楚(图 4.12b)。所讨论氧化物中配位缺陷(CD)的中心由一个周围有四个金属原子的氧空位组成，它可被标记为 VM_4，V 代表一个空位，而 M 代表一个镧系原子或一个相关金属原子。这就是说，中心是一个简单的空四面体。在中心周围，最近邻的六个氧离子朝空位移动，而最邻近的四个金属原子远离它并形成配位缺陷(CD)。这可以表达为萤石型结构是一个由 OM_4 四面体构成的八面体，共用顶角，围绕着中间空的 VM_4 中心(图 4.12c)。这样，这些氧化物的复

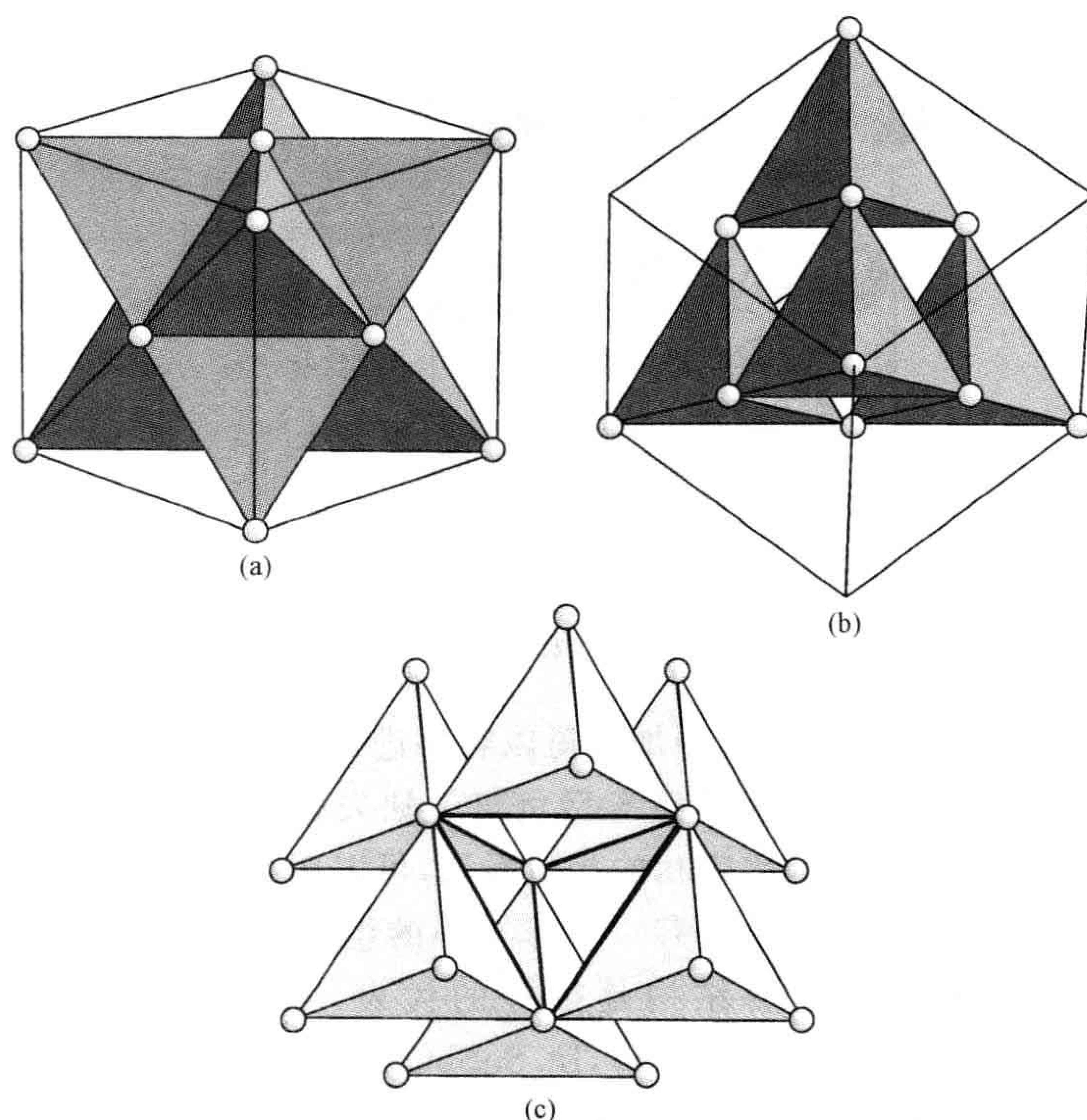


图 4.12 萤石型结构中的配位缺陷(CD)

(a) 萤石型结构可以表示为两个互相交错的 XM_4 四面体组,并沿〈111〉方向连接;(b) 四面体一个亚组的排列,所有的四面体指向同一方向;(c) 配位缺陷(CD)。缺陷的中心部分用深线描出,是团簇的未占据四面体中心。在(a)和(b)中画出了立方晶胞。

杂结构就可以借助 CD 连接来描述。CD 在所有相中保持其完整性,但却有各种不同的连接方法,从而产生实验中发现的各种复杂的超结构。

最后要提到的负离子-缺失萤石结构型材料是 δ-Bi_2O_3。这种相的化学式让它与其他萤石型结构表现出明显不同,但是这种结构只能存在于高温。产生的相是一种优良的 O^{2-} 离子导体,它有许多潜在的应用。可惜的是,当化合物冷却到室温时,高温结构形式不能维持。然而,同样类型的萤石型结构负离子-缺失相可以通过与许多其他氧化物反应来制作,而这些氧化物在室温是稳定的。这些材料的大多数具有调制的负离子亚结构(参见第 4.10 节)。然而,有序相也可以形成,它可以认为是包含团簇而不是孤立的氧空位。例如:$Bi_{94}Nb_{32}O_{221}$ 含有 NbO_6 八面体链,而 $Pb_5Bi_{17}P_5O_{43}$ 和 $Pb_5Bi_{18}P_4O_{42}$ 相含有 PO_4 四面体阵列。

161

4.5 缺陷嵌入

间隙物种与嵌入物种之间的区别在于某种尺度。间隙位置被想象为在相对密排晶体结构中的正常非占据位置。对于嵌入来说一种趋势可以说是，当外来原子进入某种结构中的较大的正常非占据体积、笼子或沟道等，而结构其他方面维持拓扑学不变。

发现非化学计量组成范围是否是由于晶体中存在嵌入原子，取决于结构的开放程度、层间化学键的强度和杂质的尺寸。尽管有这些限制，实现嵌入的非化学计量材料还是多种多样的。 **162**

缺陷嵌入的几个典型例子是称为"钨青铜"的一类化合物，其一般化学式为 M_xWO_3，其中 M 可以是元素周期表中几乎所有金属。这种物质之所以被称为钨青铜，是因为在 1837 年第一次被 Wohler 发现时，它们的金属光泽和高电导率，使发明者认为自己制作出了钨合金而不是新的氧化物。钨青铜有几种结构，主要取决于其所含金属种类和相的整体组成。

钙钛矿钨青铜的例子由碱金属钨青铜 A_xWO_3 来提供。锂钨青铜 Li_xWO_3 的组成范围介于纯 WO_3 和 $Li_{0.5}WO_3$ 之间。其他这类青铜的组成范围，随所含碱金属离子尺寸增大而缩小，但是 Na 青铜，Na_xWO_3，有两个组成范围对应着钙钛矿钨青铜结构，即从 WO_3 到 $Na_{0.11}WO_3$ 和从 $Na_{0.41}WO_3$ 到 $Na_{0.95}WO_3$。这些化合物的结构简单地与三氧化钨 WO_3 相关，可简单地表述为共顶角的 WO_6 八面体锁链(图 4.13a)。碱金属原子占据随机结构中的笼子位置(图 4.13b)。[当所有这些笼子位置被填满时，如此形成的结构就是钙钛矿型结构，以 $CaTiO_3$ 为典型代表。]这类相的组成范围是对应于这些空笼子的不同占据程度。

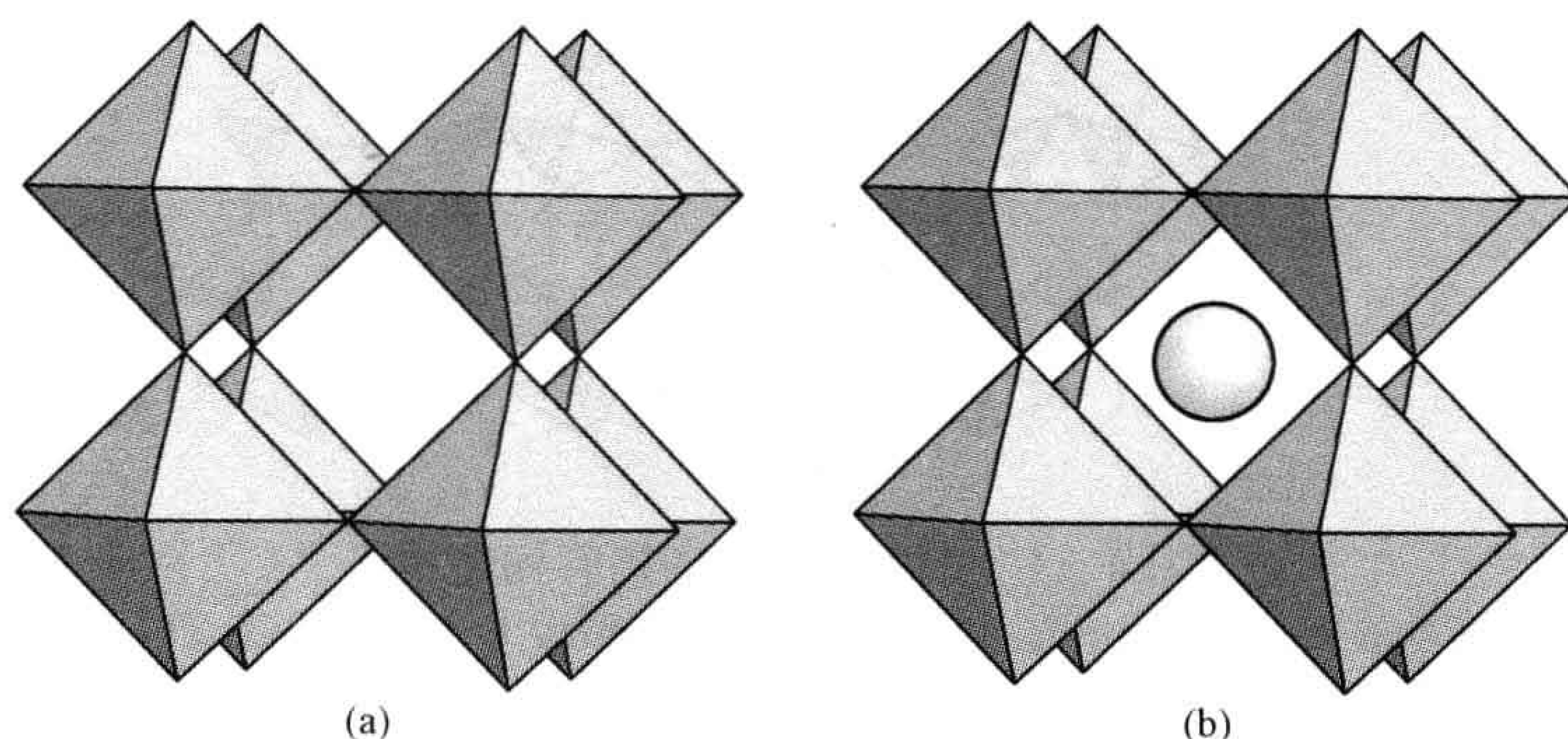


图 4.13 钙钛矿型钨青铜结构

(a) 理想的 WO_3 结构，它由顶点相连的 WO_6 八面体组成；(b) 大的 A 正离子嵌入到 WO_3 结构的笼子中产生钙钛矿型钨青铜结构，A_xWO_3。

此外，还存在两种其他的钨青铜结构。二者都是由顶角连接的 WO_6 八面体构成，这些八面体的排列方式是，在正方钨青铜结构中形成五边形或正方形沟道，而在六方钨青铜结构中形成六方形沟道。金属原子在沟道中多种多样的填充方式给予了这类化合物宽广的化学计量范围。对于钠正方钨青铜相，组成范围由 $Na_{0.26}WO_3$ 至 $Na_{0.38}WO_3$，所有的五边形和正方形沟道被部分填满(图 4.14a)。然而，在许多正方钨青铜中，典型的是 Pb_xWO_3 和 Sn_xWO_3，只有五边形的通道被占据(图 4.14b)。(沟道，特别是五边形沟道，也可被交替的 M—O—M—O—M—O 链填充，这样给出的是完全氧化的形式，比如高介电常数相 $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$。)在六方钨青铜中，六角形沟道被部分占据(图 4.14)。以这种方式，六方钨青铜相 K_xWO_3 的组成范围从 $x=0.19$ 扩展至 0.33。

164

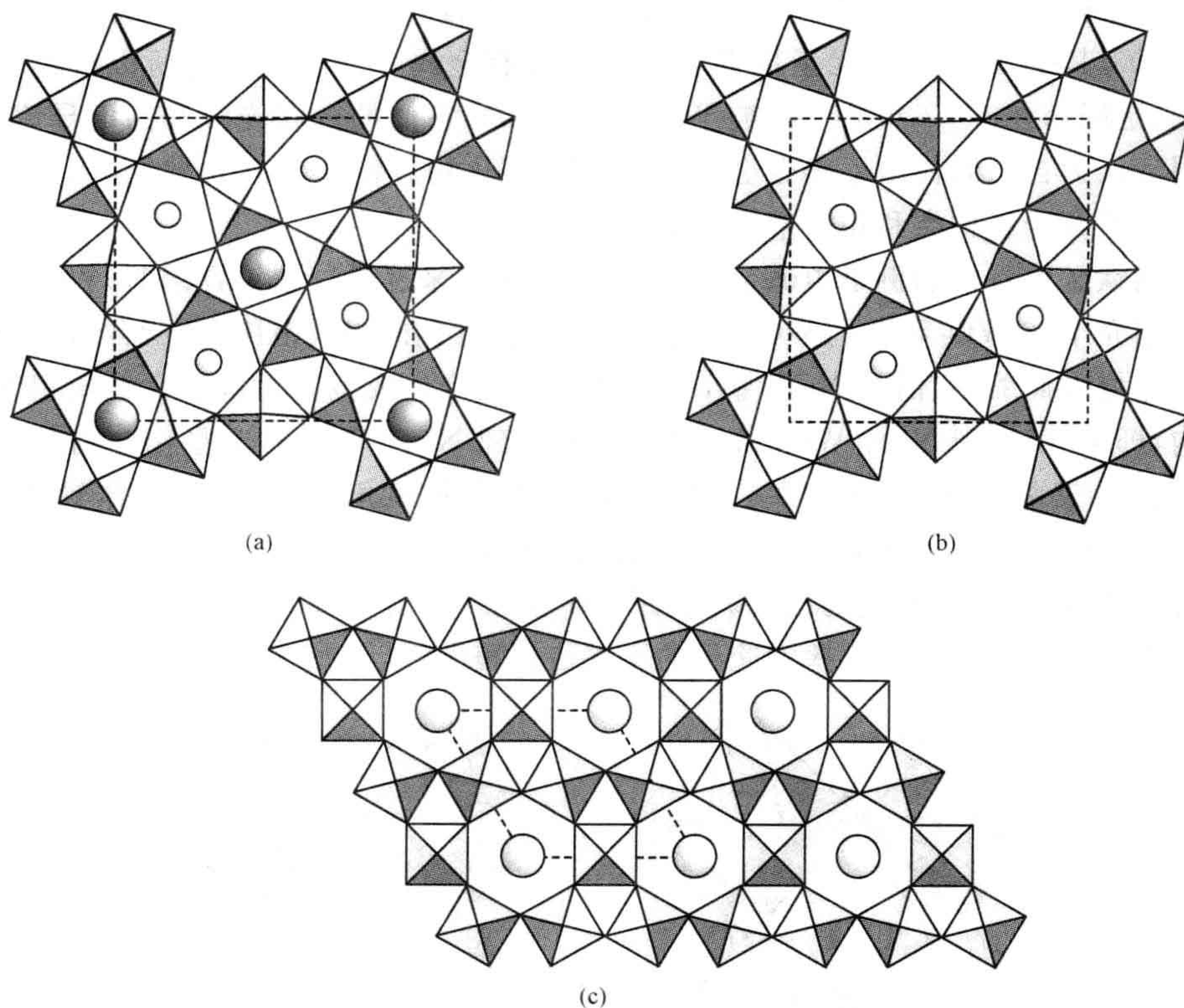


图 4.14　正方和六方的钨青铜结构

(a) Na_xWO_3 所取的正方钨青铜结构，其中五边形和正方形沟道被部分填充；(b) Pb_xWO_3 所取的正方钨青铜结构，其中只有五边形沟道被部分填充；(c) In_xWO_3 所取的六方钨青铜结构，其中六边形沟道被部分填充。带阴影的正方形代表 WO_6 八面体，带阴影的圆圈代表嵌入的正离子。晶胞由虚线画出。

在这些钨青铜中，主要的组成变化是由于大金属原子嵌入到沟道中引起。有相当多的证据表明沟道填充可以是有序的，有序性或体现在各个沟道中，或体现在不同的沟道间。

锰酸矿型结构被多数矿石以过成分 $A_2M_8X_{16}$ 所呈现，其典型实例是 $Ba_2Mn_8O_{16}$。这种结构由 MnO_6 八面体共棱相接的条带组成，条带围成相当宽的沟道，沟道中由 Ba 填充(图 4.15)。事实上，沟道可以以各种不同的比例被大金属原子所填充，从而形成非化学计量相。最近几年，这类相中的许多受到广泛关注，这是由于它们可能在储存高放射性核废料方面的应用。这类材料中的典型是锰酸矿型结构的 $Ba_xAl_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$，用来固定大尺寸的放射性原子 Cs 和 Rb 等。因其开放的沟道结构，上述放射性原子可以轻易取代钡原子。为了保持电中性，Ba^{2+} 被单价的离子例如放射性的 Cs^+ 所取代，需要调整 Al 和 Ti 的比例，最终所得的化学组成典型的可能是 $BaCs_{0.28}Al_{2.28}Ti_{5.72}O_{16}$。

165

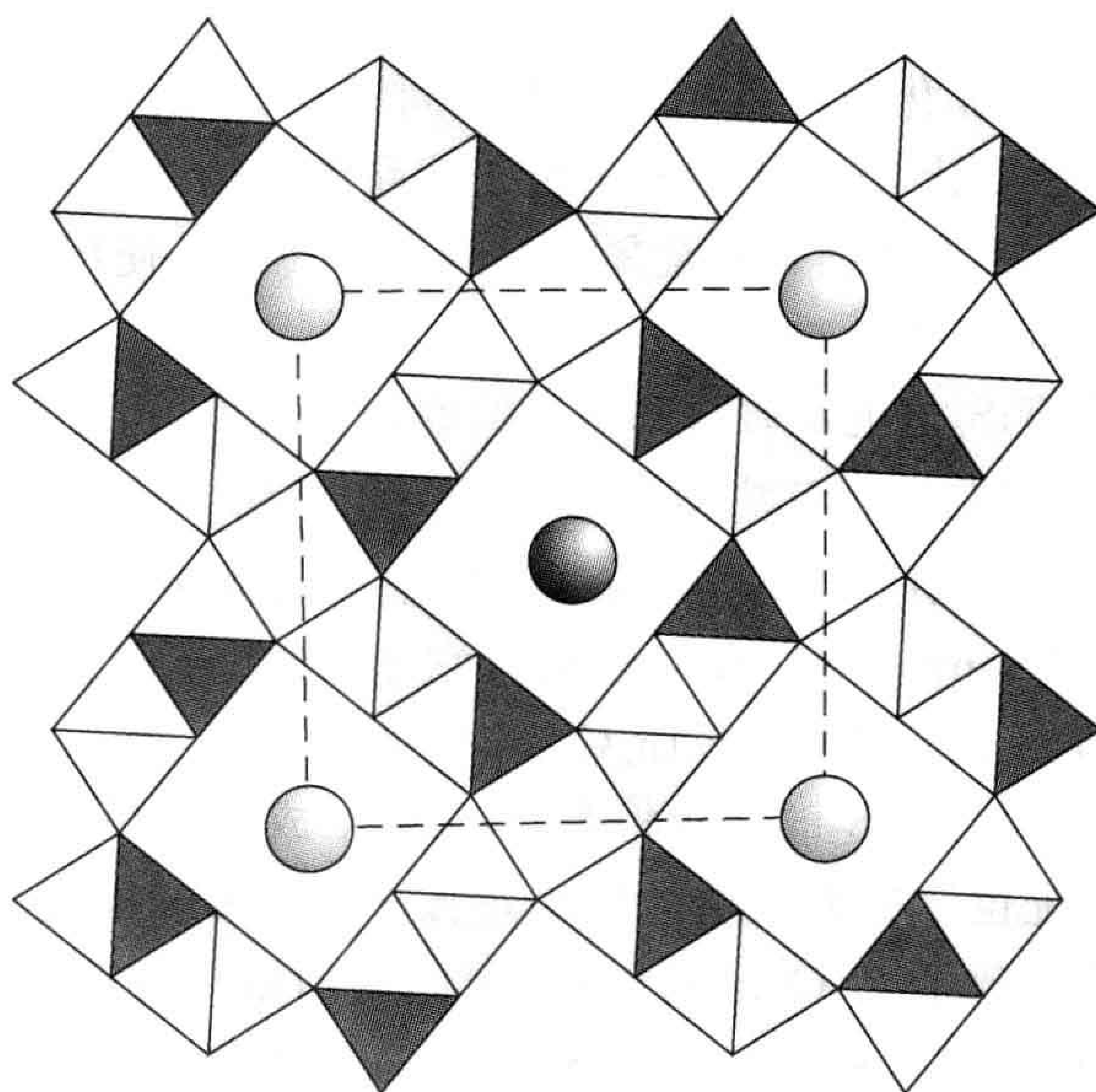


图 4.15　锰酸矿的结构

阴影为共棱 MnO_6 八面体，阴影的圆圈是 Ba^{2+}，晶胞由虚线画出。

4.6　插　　层

插层主要与结构层间插入原子或分子相关，但插入必须保证层的完整性。第一个被广泛研究，至今人们仍在不懈开发的材料是石墨。

本质上讲，插层类化合物的特点是：每层内部有强的化学键(层内键)，层与层

之间有较弱的化学键(层间键)。插层类化合物有许多实例,从黏土和氢氧化物到硫化物和氧化物等。这些化合物在许多应用中的重要性越来越大,尤其是在电池技术方面。

这种最新应用的原型来源于层状结构的二硫化物,例如 TiS_2 和 NbS_2。现以 TiS_2 为例加以说明。TiS_2 的结构是 CdI_2 型(图 4.16a),其可以想象成硫层的六方堆积,其中位于任两层之间的八面体间隙位置被钛占据而形成 TiS_2 成分层。层状结构还可以想象成共棱 TiS_6 八面体层的堆积。层与层由弱的 van der Waals 力组合在一起。

一系列非化学计量相可借由 Ti 本身逐步插入到 TiS_2 中的空八面体间隙位置中形成。当所有可填充的八面体间隙全都填满时,化学式为 TiS,结构为砷化镍(NiAs)型(图 4.16b)。这种非化学计量相的化学式为 $Ti_{1+x}S_2$,其中 x 取 0～1 间的所有值。通过采用其他的过渡族金属,如 Cr,可以形成类似的相。

最广泛探索的系统之一是 Li 在 TiS 层之间以不同量的插入,从而形成一般由化学式 Li_xTiS_2 表示的非化学计量相。因为层间键较弱,所以 Li 的插入过程容易发生。结构的开放性质让 Li 原子轻易进出于该晶体结构之中,而且这类化合物可以在电池和其他器件中作为通常碱金属的储存器来使用。使用锂插入的 TiS_2 作为阴极的电池大约于 30 年前就最早被开发。

由于某些原因,TiS_2 电池没有得到广泛的商业性开发,但是与基于向过渡金属氧化物 Li_xTO_2 插入相类似的电池却得到广泛应用。化学式 Li_xTO_2 中,T 代表某种 3d 过渡族元素,如 Ni、Co、Mn 等(或这几种金属的固溶体,$Li_xT_{1-y}T'_yO_2$)。其中捷足先登者当属"Sony cell"(索尼电池),它于 1991 年问世,所用的阴极就是 Li_xCoO_2,并用 Li 插入的石墨(形成 Li_xC_6)作阳极。

母相 CoO_2 的结构与 TiS_2 的结构相类似,它是由成分为 CoO_2 的层状所组成,其中 Co^+ 离子处于八配位。氧离子层的堆垛是按…ABAB…排列为密排六方型(图 4.17a)。Li 的插入导致了 CoO_2 层的错位,因此氧的堆垛变为…ABCABC…面心立方结构(图 4.17b)。组成范围 x 从 0 至 1,且有报道指出,当超过这个范围时会出现几个另外的堆积次序和正离子有序排列。另外,在低 Li 浓度下,Li 只能插入一部分可进入的层中。部分由于这些结构限制,商用电池仅在 Li 组成的有限范围内循环。由插层引起的这些变化,并非罕见(参见第 8.7 节)。

166

167

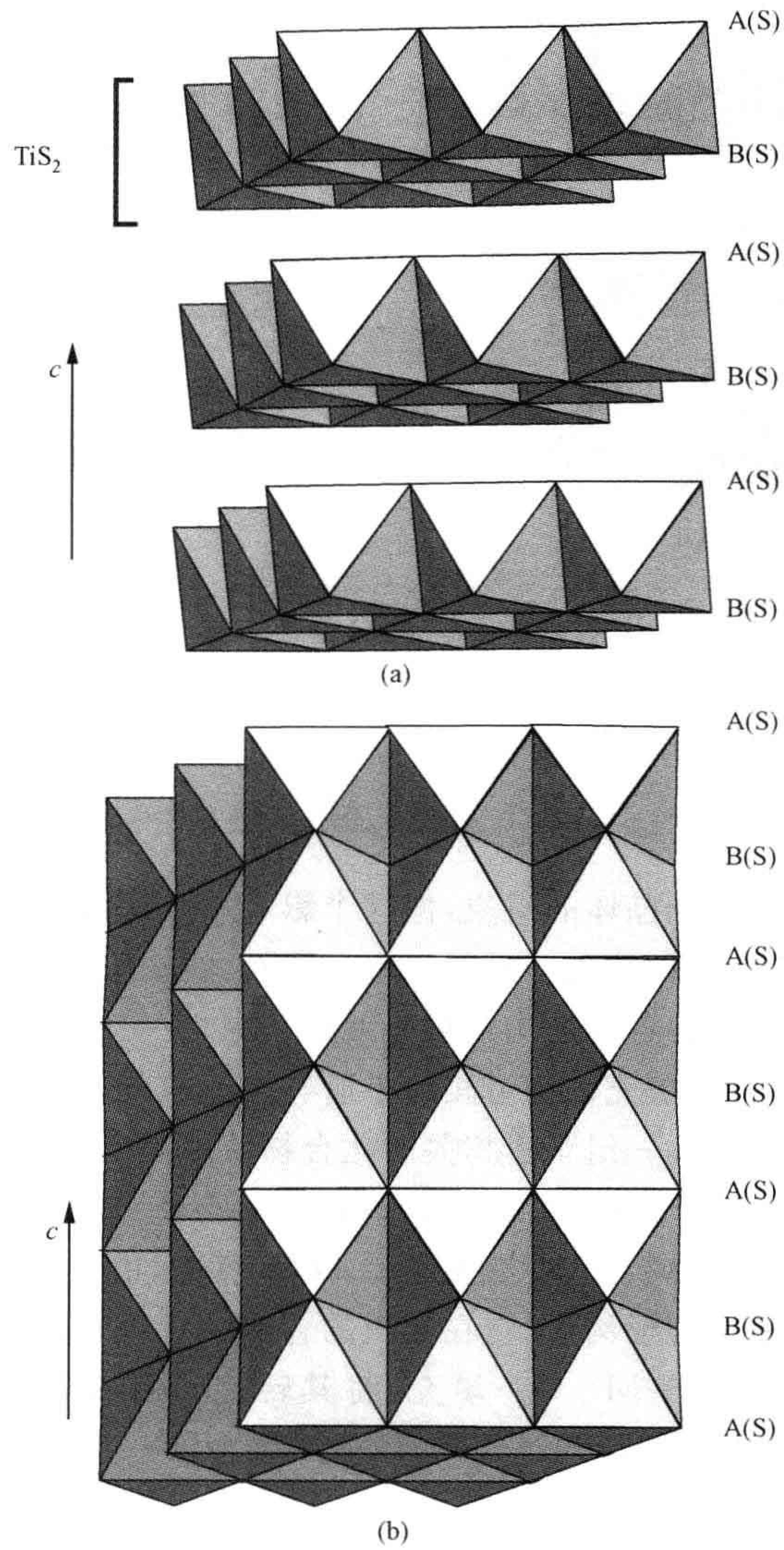


图　4.16

(a) TiS_2的结构[CdI_2/$Cd(OH)_2$型],由 TiS_2八面体层片组成。按密排六方堆垛的 S 原子,位于八面体顶点处。(b) TiS 的 NiAs 结构,它是由在 TiS_2中填充空的八面体层间位置而形成的。

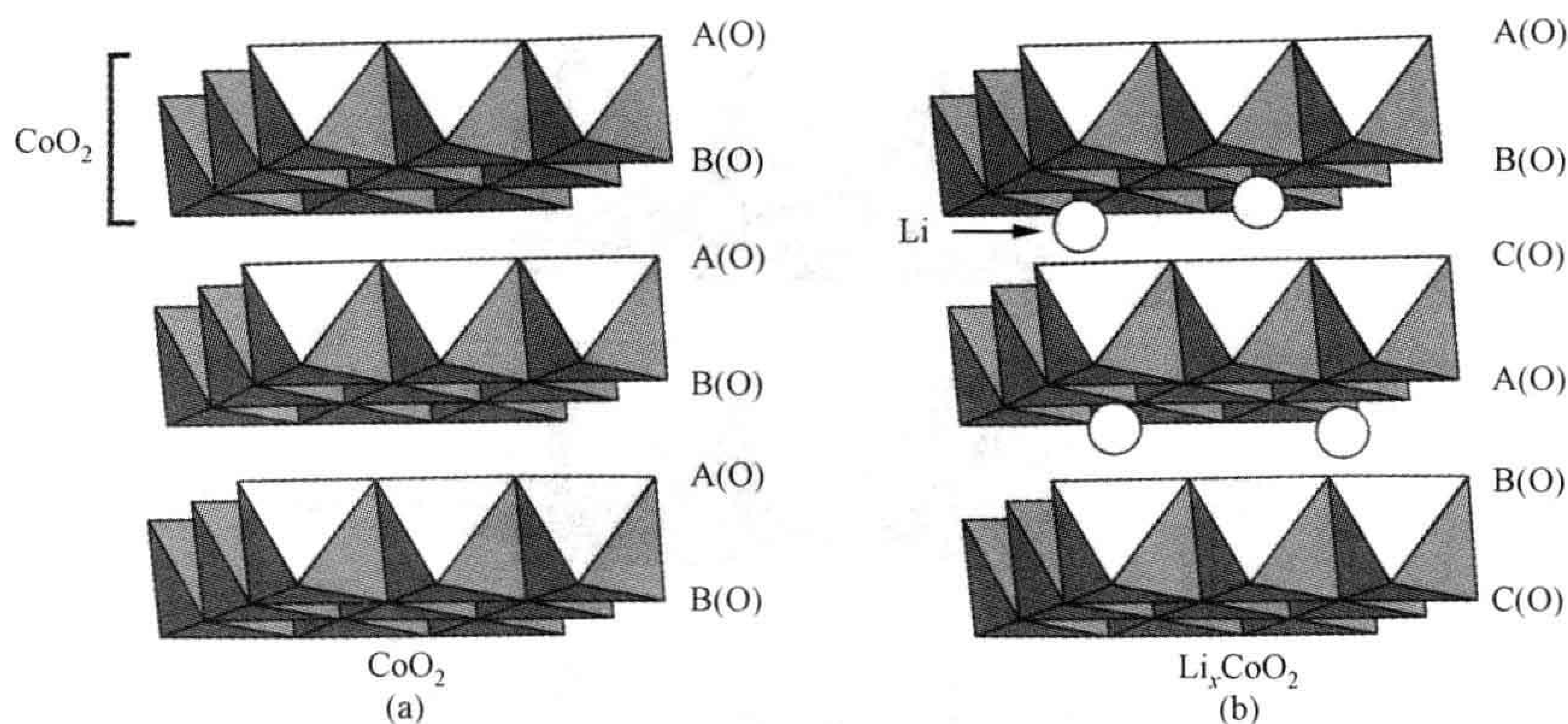


图4.17　插层相 Li_xCoO_2 的结构

(a) 插层前氧层在 CoO_2 层中堆垛构成六方密堆积方式；(b) 插层后变为立方密堆积方式

4.7 线 缺 陷

尽管位错会影响一个晶体的组成，但这个影响一般是微乎其微的，甚至当位错的密度很高时，对组成的影响也可近似忽略。然而，线缺陷会导致晶体组成的改变已在几组相中发现。各种各样的沟道填充就是其中之一。在钨青铜中沟道的填充是不规则的，这些部分被填充的沟道相对于所有沟道的分布，可借助随机或部分有序模式的线缺陷来描述。一组紧密相关的化合物使用填充的(或部分填充的)五棱柱(PC)链以便与非化学计量相适应。这些是一组与正方钨青铜结构相关且几乎被完全氧化的过渡族金属氧化物(参见图4.14)。其中，由五个顶角相连的 MO_6 八面体连成环所构成的五边形沟道，它在真正的青铜中所含的是金属原子，被金属和氧交替的链…O—M—O—M—O…填充，将其转化为由 MO_7 五角双锥构成的柱(图4.18a)。一组四个五边形沟道可以十分协调地与一个 WO_3 型的基体相适应(图4.18b)。在许多非化学计量相中，沟道一般是成对填充；空对是为了减少周围结构的应变(图4.18c)。这些基团常常连成链以便在类 WO_3 型周围结构中形成平行于〈110〉面的缺陷片。

168

如同以前的讨论那样，存在两种可能。如果PC单元是完美有序的，那么某种无缺陷结构就会形成——一种可能就是正方钨青铜结构。如果PC单元在主结构中是无序的，则非化学计量化合物就会产生。组成的变化或与改变存在的PC单元数目相适应，或与改变填充程度相适应。例如，当 WO_3 与 Nb_2O_5 在低于1500 K下短时间周期反应，就会发生这类缺陷(图4.18d)。

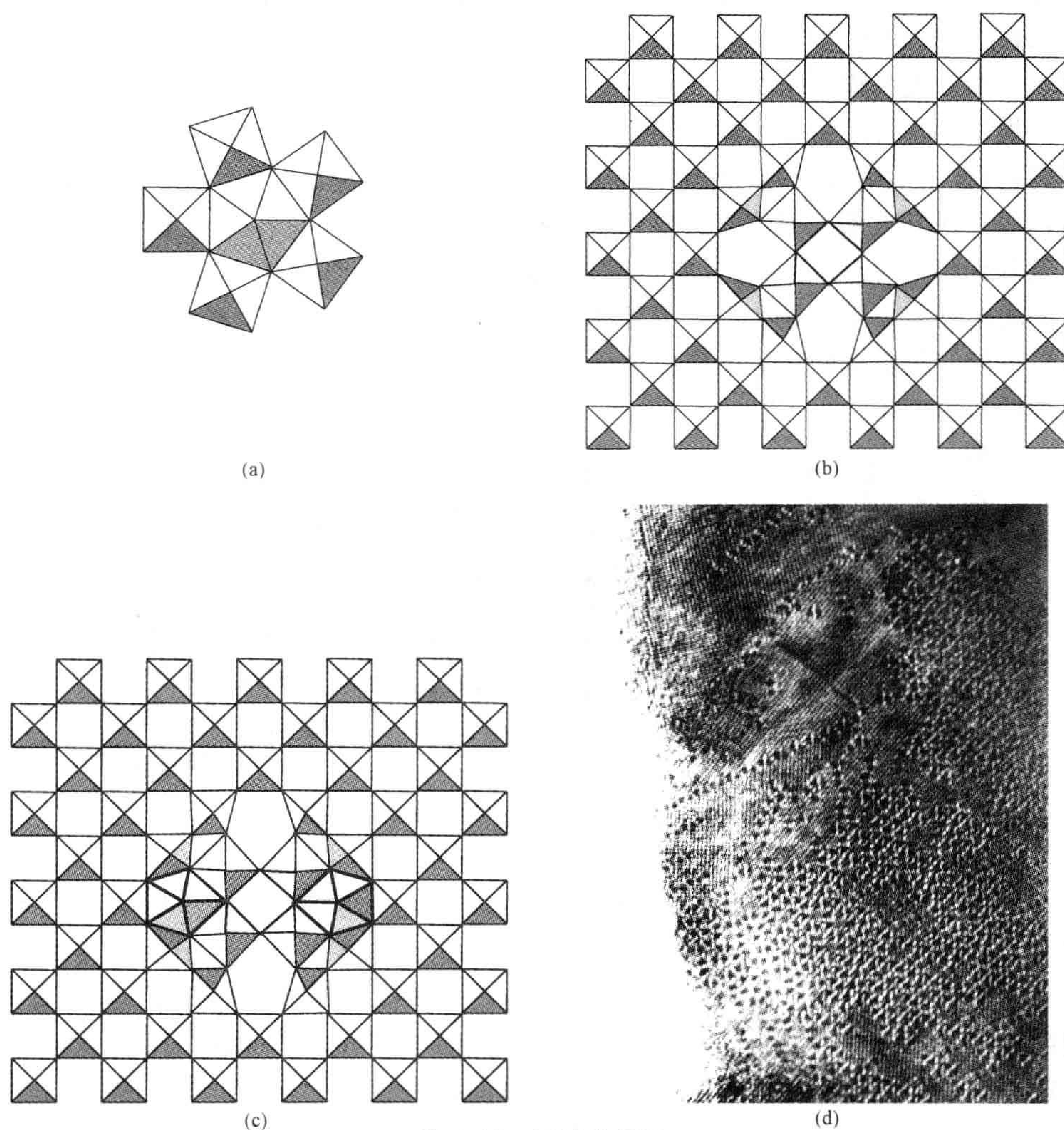


图 4.18 五棱柱(PC)

(a) 理想的五棱柱,由五个 MO_6 八面体形成 MO_7 五边形的外沿所组成;(b) 在类 WO_3 中结构中协调生长的四个 PC 的理想表示;(c) 两个相反 PC 的填充;(d) 电子显微镜照片显示 WO_3 与 Nb_2O_5 反应后形成的发生畸变的 PC。填充的 PC 由黑色的小点来描绘。正格本底表示作为基础的类 WO_3 亚结构,其间距为 0.4 nm。

4.8 模块结构

170

在前几节,已经将组成的变化或多或少地归因于点缺陷和点缺陷概念的拓展。在本节,将讨论那些被认为是由一层或多层母体结构板块建立起来的结构。它们常见于矿物试样,还有那些零零散散早期被发现的例子,为了对它们进行描述,引

出许多或多或少同义的名词，包括“共生相”，“复合结构”，“多孪生相”，“多体相”和“对流化学胞孪生相”(tropochemical cell-twinning phases)等。总体上来说，它们都可以被归类为模块结构。

模块结构可以由相同或不同组成的板条来构建，板条宽度可以是随机的或规则的，而板条本身可以通过很多不同的方式被有序化(图 4.19)。组成变化则可以通过每种现有板条类型数量的变化来实现，通过现有有序化程度的变化，或者，当板条具有相同的组成，通过改变在板条界面上引入的原子比也可以实现。另外，区分模块结构的二维边界在不处于母体结构的缺陷层面附近产生新的配位多面体。这些可能会给新奇的化学反应提供位置，并且可能产生比母体结构更富有意义的物理性质的变化。

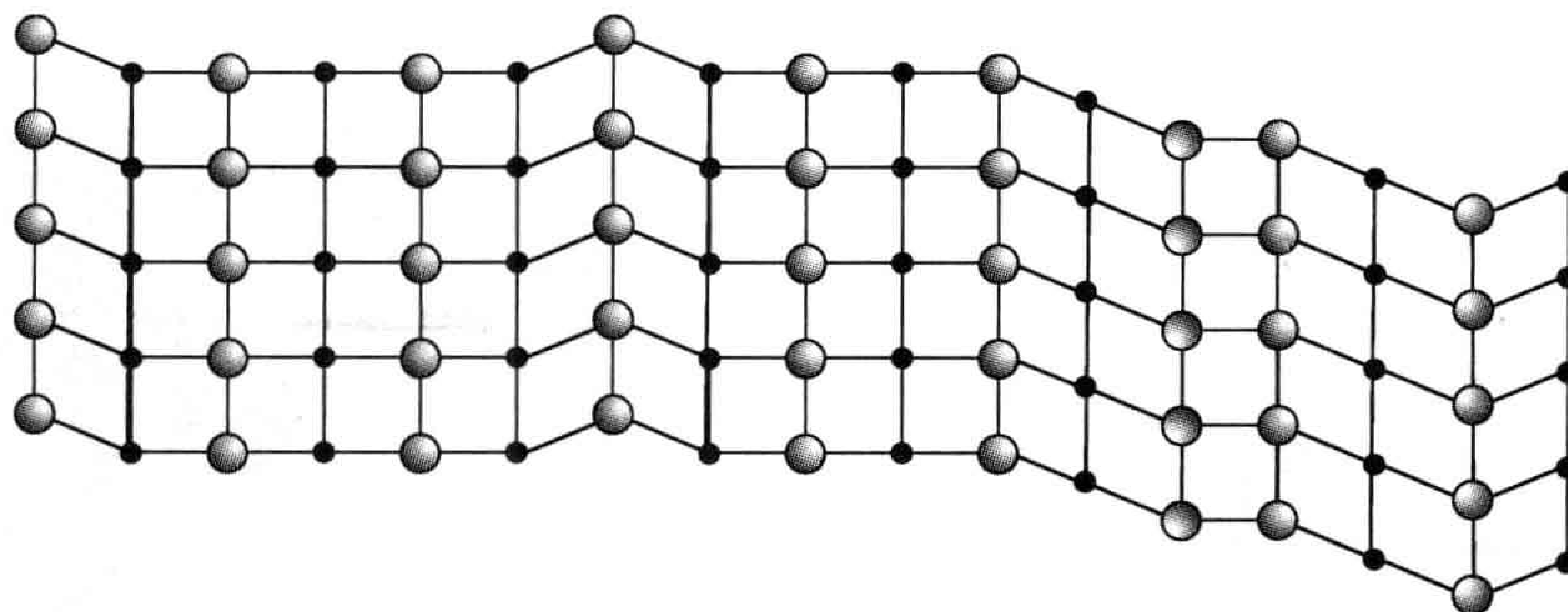


图 4.19　包含板条随机堆垛的模块晶体等同于面缺陷的随机分布。

许多固体的组成可以变化，这可通过具有不同化学式的结构，比如说 A 和 B，采取共生长方式，生成以化学式 A_aB_b 所表达的化合物来实现。这类例子极多，尤其是在矿物中。一个经典系列就是云母和辉石结构板条有序共生所得。云母具不同的化学式，其中有代表性的金云母的化学式是 $KMg_3(OH)_2Si_3AlO_{10}$，其中 K^+ 离子位于硅酸盐层之间，Mg^{2+} 离子处于八面体间隙位置，Si^{4+} 和 Al^{3+} 离子占据硅酸盐层中的四面体间隙位置。辉石的代表是顽辉石，$MgSiO_3$，其中 Mg^{2+} 离子占据硅酸盐层的八面体间隙位置，而 Si^{4+} 离子占据硅酸盐层的四面体间隙位置。上述两种材料都具有保持整体与层面平行的层状结构。如果一个理想化的云母层用 M 代表，一个理想的辉石层用 P 表示，那么这个多体系列就可以由代表纯云母的…MMM…和代表纯辉石的…PPP…相组合来实现。其中有许多中间物是人们所熟知的，例如…MMPMMP…序列就在镁川石 $(Mg,Fe)_{10}(OH)_4Si_{12}O_{32}$ 中被发现，序列…MPMMPMPMMP…就在矿物闪川石(chesterite) $(Mg,Fe)_{17}(OH)_6Si_{20}O_{54}$ 中被发现。

171

除了那些由板条(层状)构成的结构之外，由拼图板一样的柱形排列而构成的模块结构也广为人知。在铜化物超导体复杂的化学和与之相关的无机氧化物中，

被描述为管状、阶梯状，以及其他形状的结构系列已经被表征。由交叉结构柱构成的合金结构也被我们熟知。由连接的柱、沟道和交叉板条构成的结构也在各种矿物中发现。在这些更复杂的结构类型中，只有一种将被描述，它就是氧化铌块状结构。之所以选择它，是因为它在非化学计量学历史上扮演过非常有意义的角色。

4.8.1 晶体学切变相

晶体学切变(CS)面是一个缺陷平面，在该平面上原子被从晶体上移除(名义上的)。在氧化物中，这通常是一个氧原子的平面，由于还原而被切断。在形成的结构中，板条(层)的种类都是相同的而且与母相相同。为了阐明这一现象，下面将讨论还原三氧化钨的晶体学切变过程。

尽管三氧化钨在室温下有一个单斜晶胞，此处为了方便，把它理想化为立方晶系，并把它投影到立方晶轴上来观察这个结构。这种结构则可以表示为顶角相连的正方形阵列(图 4.20a)。经非常轻微的还原使组成达到 $WO_{2.9998}$，例如，它便导致了晶体在{102}平面含有一个低浓度缺陷。从结构上来说，这些缺陷由层片组成，该层片是在一个由共顶八面体组成的普通类似 WO_3 的基体中由四个共棱八面体块构成(图 4.20b)。这个结构可以看成是一个类似 WO_3 结构的板条与共棱的 WO_6 八面体板条共生长得到(图 4.20c)。(这些后面的单元可以看成是 WO_2 的立方形碎片。)

CS 平面的形成也可以看成是这种结构的塌陷。该塌陷或 CS 矢(向)量是八面体的一条棱。这种操作有从晶体中消除一个氧原子平面的效果。每个由四个共棱八面体构成的方块都失去一个氧原子。如果在 WO_3 中画出 W 和 O 原子平面的排列次序，则很容易理解(图 4.21)。该图表示平行于(102)面的原子面排列次序是 $\cdots WO_2—O—WO_2—O—WO_2—O\cdots$(注意，在这个图的投影中，金属氧平面具有成分 WO，但是有一个氧原子位于每一个钨之上，故产生真正的成分 WO_2，如同上面所记)。这个晶体学切变操作可以想象为氧原子只有一个平面完全移除，随后是次序塌陷，最后得到的穿越一个 CS 平面的次序是 $\cdots WO_2—O—WO_2—O—WO_2—O—WO_2—O\cdots$(图 4.21)。如果画出完美的结构，沿 CS 平面剪开一条缝，接着移动一段 CS 向量，上述操作可容易地进行。 173

CS 面的形成机理至今仍未完全阐明。然而，氧空位在某个(102)晶面的凝聚，随后大致沿着 CS 矢量的结构塌陷，将构成一个碟状的 CS 面，并以一个位错环作为其边界(参见第 3.7.1 节)。出现在边界(位错)环区域的构造畸变，对空位进一步凝聚提供有利条件，进而通过位错攀移造成 CS 面扩展。这个机理似乎暗示，在一个轻微被还原的晶体中，CS 面应该在所有可能的{102}晶面形成。发现的事实确实如此：轻微被还原的晶体中含有不少 CS 面，该面存在于许多{102}晶面上(图 4.22)。

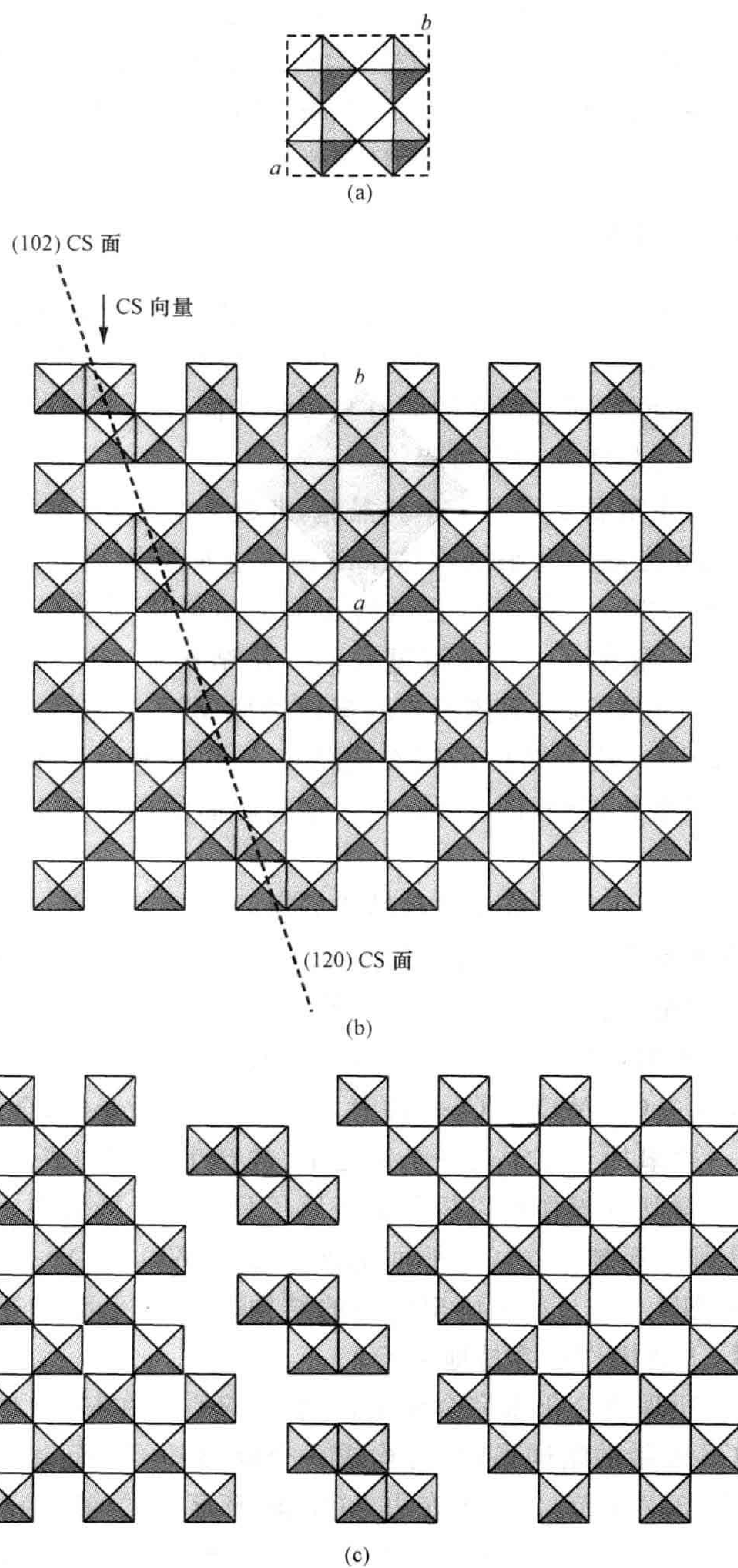


图 4.20

(a) 显示共顶角八面体(带阴影的正方形)的理想 WO_3 立方结构沿[001]方向投影;(b) 一个理想的(120)CS 平面,具有一个共享的立方 WO_3 晶胞;(c) 是将(b)中的结构分成三个板条。

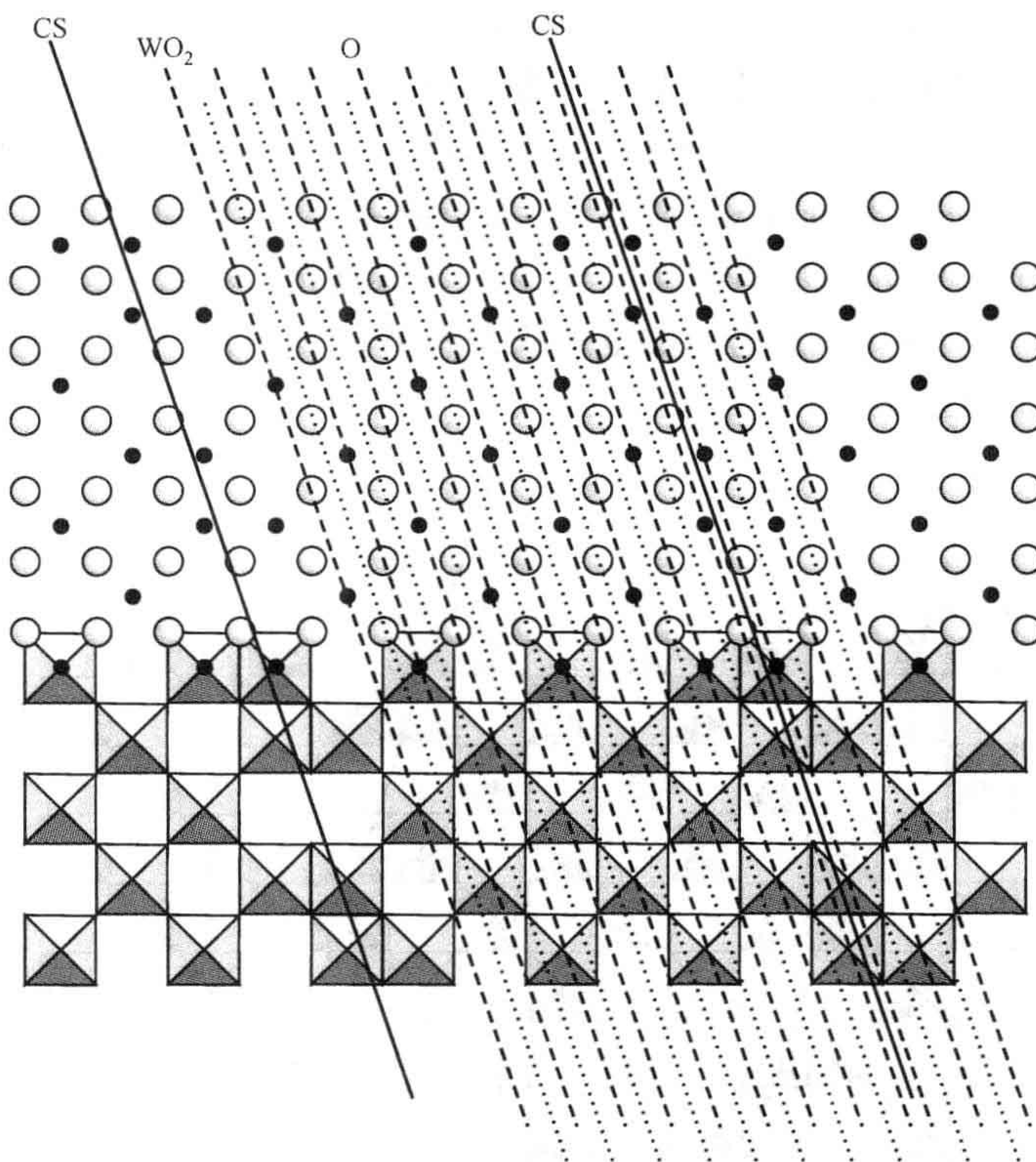


图 4.21　WO_3的理想结构包含两个(120)CS平面

此图的上部分显示氧和金属原子的阵列，下部分显示作为多面体的结构。

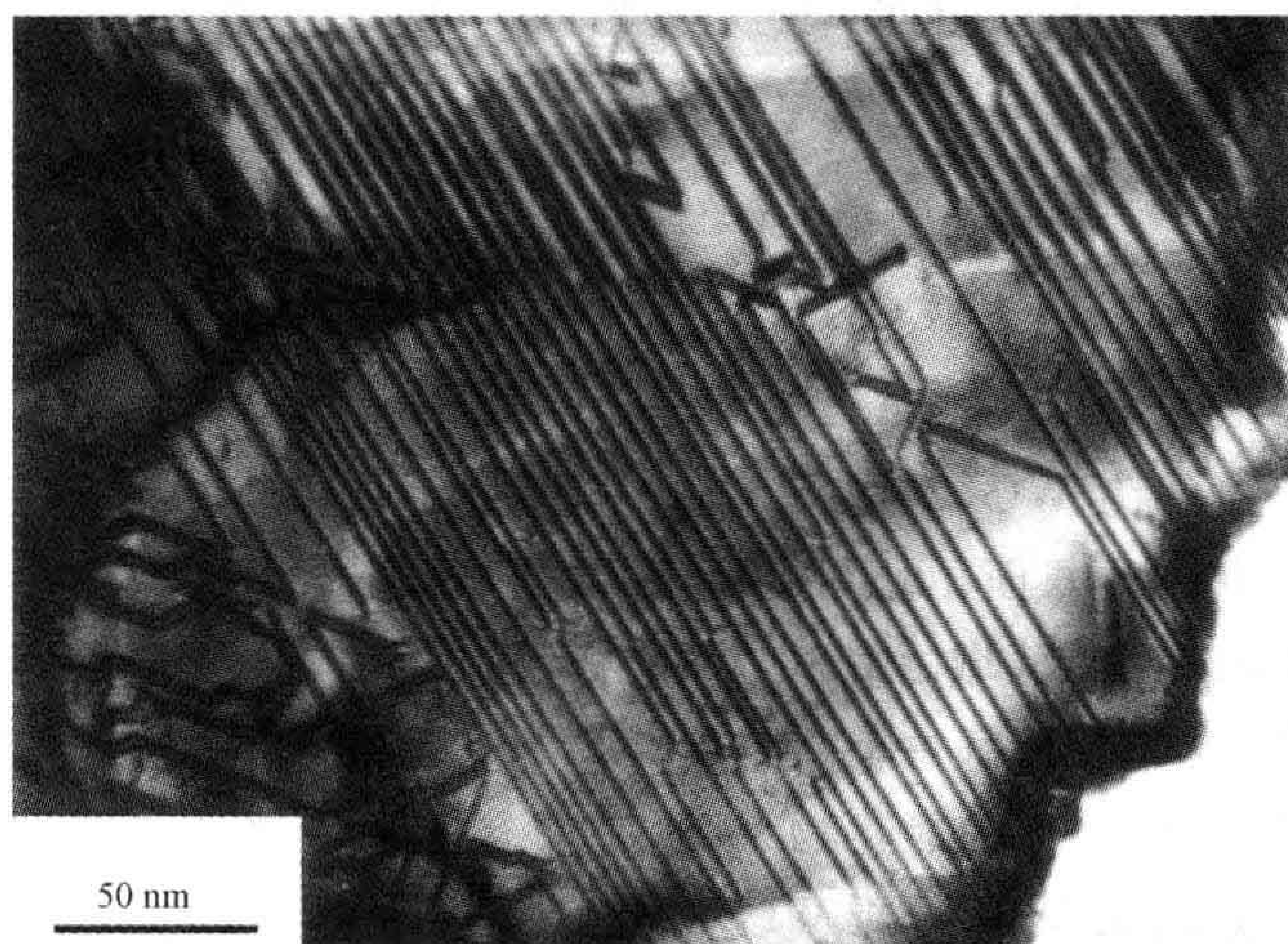


图 4.22　显示{120}CS面非规则排列的电镜照片

见图中暗线，样品为一个被轻度还原的WO_3晶体。

持续的还原将会引起CS面的密度增加，随着组成接近$WO_{2.97}$，它们趋于有序排列。在CS面完美有序排列的情况下，缺陷将不复存在。每一个CS面等同于移除一个只有氧的{102}晶面，这个含有有序排列{102}CS面的晶体的组成由化学式W_nO_{3n-1}给出，其中n是分离CS面的正八面体的数量(计数是在图4.23箭头的方向之间，它展示了相$W_{11}O_{32}$的部分)。氧化物家族被相似系列的化学式W_nO_{3n-1}表示。这个相似系列的组成所跨越的范围从大约$W_{30}O_{89}$，对应的组成是$WO_{2.9666}$，到$W_{18}O_{53}$，对应的组成是$WO_{2.9444}$。

174

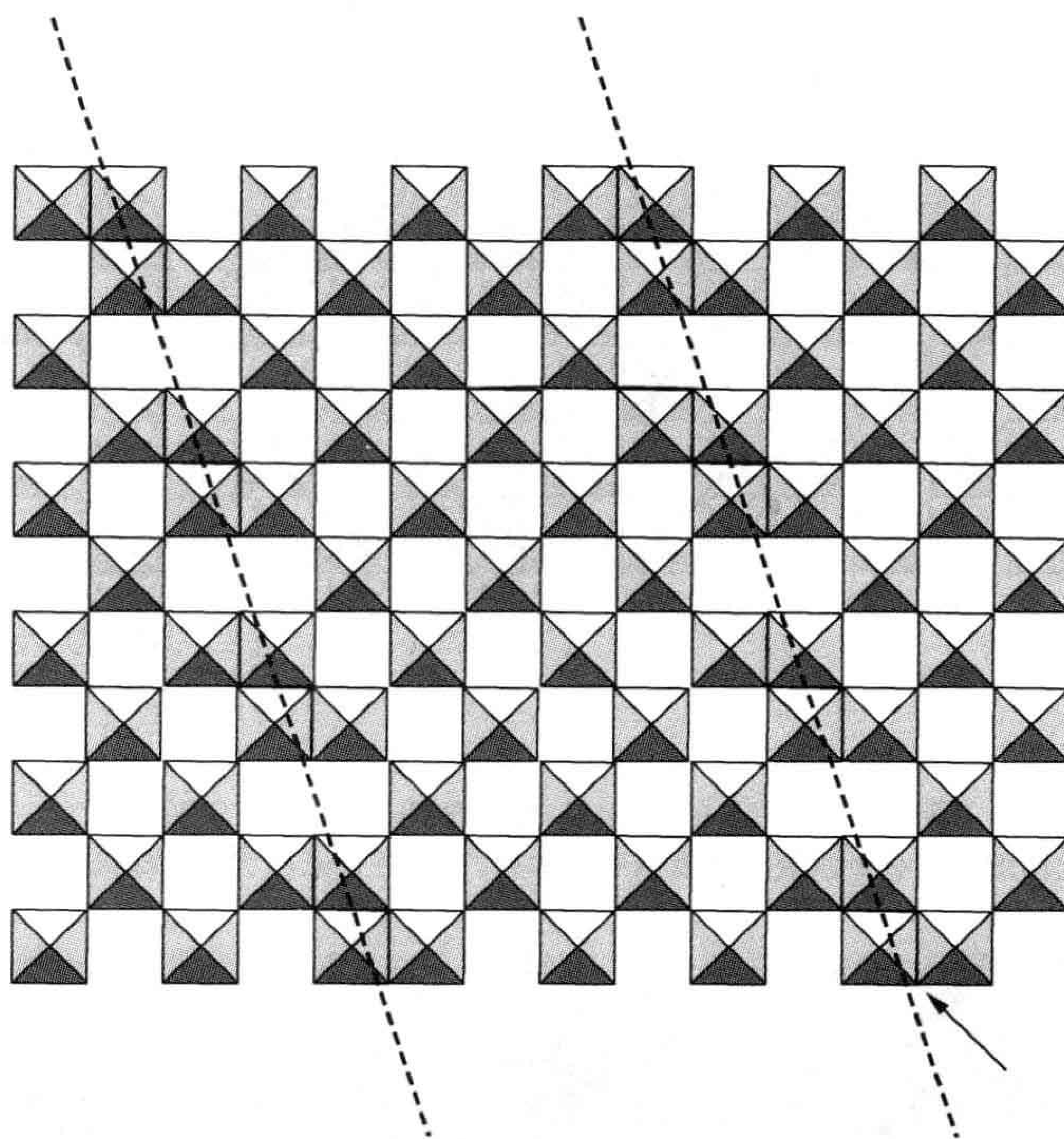


图4.23 $W_{11}O_{32}$的理想化结构，它包含(120)CS面

氧化物构成相似系列W_nO_{3n-1}的一部分，n是沿箭头指向的区分有序CS面的八面体的个数。

当组成下降到约为$WO_{2.94}$时，{102}CS面被{103}晶面所替代。这些CS面的结构包括六条棱共享的八面体块(图4.24)。(这个结构仍保持“立方体WO_2”与WO_3共生长，但是现在两区域之间的界面已经变化，并且作为结果，立方体WO_2串得以延长。)在{103}CS面，每一个六条棱共享的八面体块丢失两个氧原子。{103}CS面的完美次序产生类似的氧化物系列，它们有统一的化学式W_nO_{3n-2}。这些相存在的组成范围大约从$WO_{2.93}$到$WO_{2.87}$，也就是从$W_{25}O_{73}$到$W_{16}O_{46}$。与前述例子一样，完美排序在这些氧化物中鲜有发现。

这种CS面的变化可以看成是对晶格应变的一个响应，并再一次表明力学性质

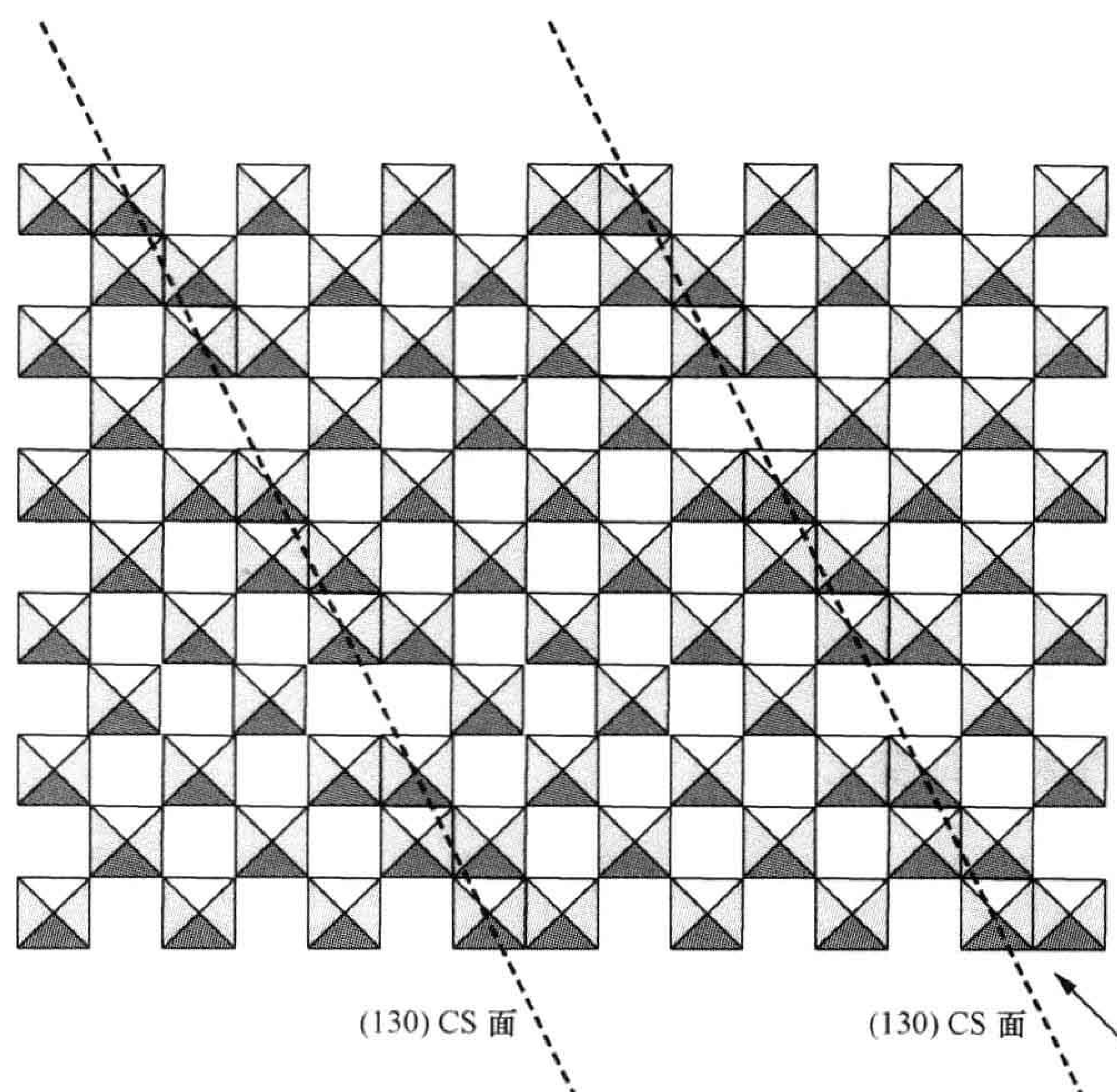


图 4.24 (130)CS 面的理想结构(由虚线表示,样品为被还原的 WO_3)

如果 CS 面有序排列,则结构是相似系列 W_nO_{3n-3}的一部分,其中 n 是沿箭头指向的区分有序 CS 面的八面体的个数。

和缺陷结构间的相互作用。在 CS 面中的共棱八面体块中的正离子之间互相排斥,所以在晶格中发生应变。总的晶格应变取决于现有 CS 面的数量。当还原晶体的组成接近大约 $WO_{2.92}$时,CS 面离得非常近,而且晶格应变变得太大而不会进一步发生氧损失。然而,如果 CS 面变为{103},达到同样程度的还原时,只出现大约二分之一数量的 CS 面,从而总的晶格应变就会下降。这是由于每个六条棱共享八面体块失去两个氧离子,而不是像每个四条棱共享八面体块那样失去一个氧离子。晶格应变的减少是如此之大,以至于进一步的还原可以利用{103}CS 的生成使其发生。

175

这就向我们暗示,在精心控制的条件下,位于{102}和{103}之间的 CS 面有可能形成。这在二元 W-O 系中难以实现,而当借由与其他氧化物发生反应可以使氧损失得以实现,并且许多 CS 现象就会显示出来,而这在二元系统中是不曾见过的。例如,如果 WO_3与少量的 Ta_2O_5发生反应,每一对进入 WO_3晶格中的 Ta^{5+}离子都需要现有的氧离子量减少一个,这可通过 CS 面的合并来完成。这些并不仅仅是{102}或者{103},如从纯 WO_3可预期的那样,而落在这些极端平面之间的面上的 CS 面也可形成。在某些位于这两个区域之间的组成下,还发现了起伏的 CS 面。WO_3与少量的 Nb_2O_5反应后会产生类似的情况,这些 CS 层并不是在{102}或

{103}，而开始就在{104}晶面上形成。这些随着 Nb 含量的增多逐渐变成{001}CS 面。在位于这两个区域间的组成下，发现了起伏的 CS 面。其他杂质也产生 CS 面，这些是在二元 W-O 系统中不曾见过的，这说明在决定 CS 面实际发生的晶面时涉及复杂的因素。

176　有些其他的过渡金属氧化物通过晶体学切变也能容纳氧的损失。例如三氧化钼，MoO_3，有两个不同的 CS 系统，且取决于组成；又如 VO_2，还有著名的 TiO_2 的金红石形式，它们像 WO_3 那样，CS 面的类型随着氧丢失程度的增加而改变，从较低丢失程度下的{132}到较高丢失程度下的{121}。在所有这些情况下，这些结构可能都与一个包含较低含氧量的氧化物板条的母相基体有关。例如，在金红石 CS 结构的情况下就是这样，上述较低含氧量的氧化物是 Ti_2O_3。

4.8.2　孪生和组成变化

孪晶面是最常见的内界面，透过该界面晶体母体被反射(参见第 3.11 节)。一些孪晶面并不改变晶体的组成，但在有些孪晶面上原子会丢失，从而造成组成变化。如果使组成改变的缺陷被大量引入，晶体会呈现出模块化材料的形貌并表现可变的组成。

借由经常被观测的发生在二氧化钛的金红石结构{101}面上的孪生，上述特征
177　可以很容易地说明。大量无序的{101}孪生面出现在极弱还原的金红石中，不妨假设这些缺陷的形成氧是为了适应轻微的氧损失。

在金红石中，平行于{101}晶面的原子面序列是…Ti—O—O—Ti—O—O—Ti…。当孪晶面是一个由 Ti 原子构成的片时，原子面序列平行且穿过孪晶面不变，而且组成依旧是 TiO_2(图 4.25a)。然而，穿过某个氧原子平面的孪生却导致组成的变化。在图 4.25b 所示的例子中，有一个氧原子层丢失，穿过孪晶面的次序是…Ti—O—O—Ti—O—Ti—O—O—Ti…。在正常的离子情况下，这意味着原来的 Ti^{4+} 将有一部分变成 Ti^{3+} 用来平衡氧原子的缺失。如果孪晶界面的密度很高，如在多合孪生的情况下，晶体的组成就变成了 Ti_nO_{2n-1}，n 是样品中孪晶界面的数量。

在另一种情况下，原子排列次序变成…Ti—O—O—Ti—O—O—O—Ti—O—O—Ti…，意味着氧原子增加(图 4.25c)。这个界面等价于嵌入了一个氧原子面。在正常离子状态下，这意味着有一部分 Ti^{4+} 离子要被 M^{5+} 替代以便平衡氧原子的增加。这种情况可以发生，例如当晶体中含有低浓度的 Nb^{5+} 离子时。如果孪晶面的密度非常高，如在多聚孪生中，晶体的组成将变成$(M,Ti)_nO_{2n+1}$，n 是样品中孪晶面的数量，M 是一个合适的更高价离子。

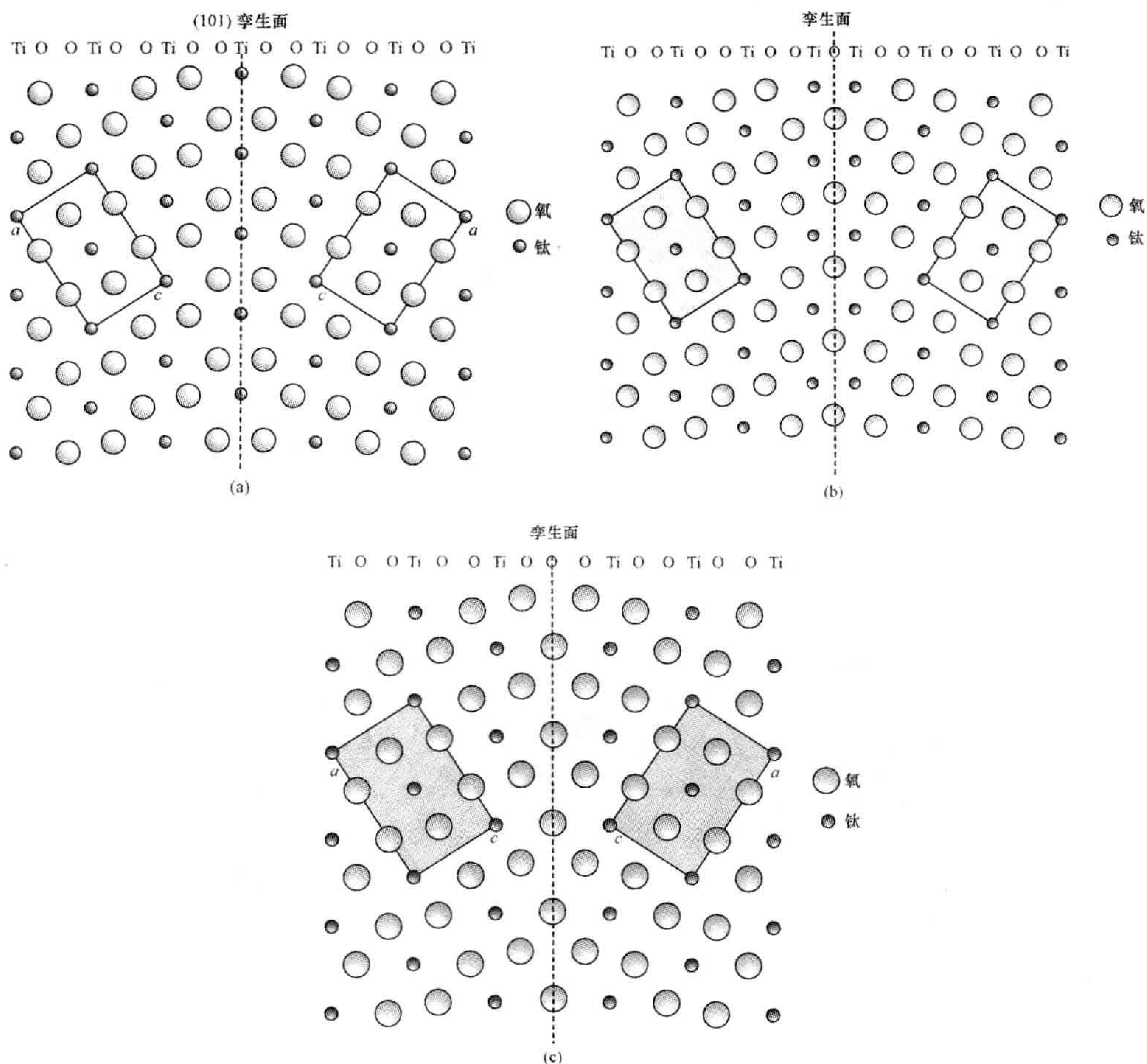


图 4.25 TiO_2(金红石)中的{101}孪生
(a) Ti 孪生面,不引起组成变化;(b) O 孪生,引起氧损失;(c) O 孪生,引起氧增加。

4.8.3 化学孪生

化学孪生(CT)这个名词用来特指重复的有序的孪晶面,而该孪晶面会显著地改变块体相材料的化学计量。新的配位多面体并不出现在母体结构中是化学孪生的一个特点,这种特性会产生大量新的结构。下面以 PbS-Bi_2S_3 系统为例,对上述两个方面加以说明。

硫化铅,PbS,人们经常称其矿物为方铅矿,具有氯化钠型结构(图 4.26a)。它同 Bi_2S_3 反应形成固溶体,尽管区分起来不很容易。从晶体化学观点,问题是如何使 Bi_2S_3 适应,并进入到方铅矿中。这里出现两个化学问题:Bi^{3+} 是含孤对电子的

离子，将不会容易地取八面体配位，而对于每对进入方铅矿的 Bi^{3+} 离子，必须有三个额外的硫离子相应进入与之相配。两个相的结构都给出了这个问题的解，富硫铋铅矿 $Pb_{24}Bi_8S_{36}$ 和硫铋铅矿 $Pb_{12}Bi_8S_{24}$（图 4.26b 和 c）。可以看出，这些矿物的

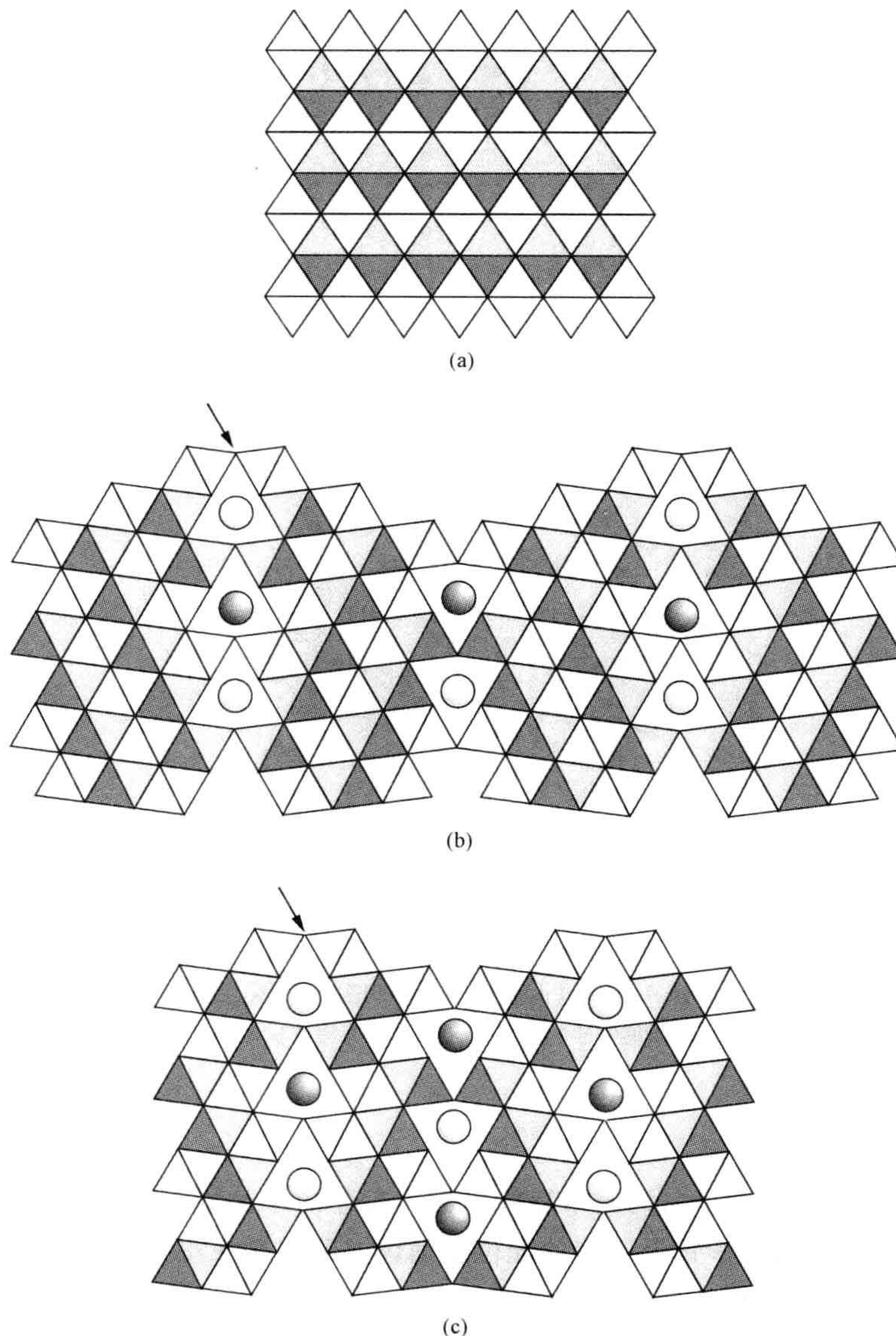


图 4.26　硫酸铅铋的化学孪生

(a) 投影到(110)面的方铅矿 PbS 的理想结构；(b) 富硫铋铅矿的理想结构；(c) 硫铋铅矿的理想结构。深色三角形代表 MS_6 八面体，在上一层的八面体是浅色三角形。深色圆圈代表的是 Bi 原子，在上一层的 Bi 原子是浅色圆圈。方铅矿晶胞的孪晶面是{113}，箭头所指是密排的 S 原子面。

结构都是由 PbS 结构带构成，并相互保持某种孪晶关系。相对于方铅矿的结构，孪晶面是{113}。从图中箭头所指方向看，原子层是密堆的硫原子阵列。这个孪生允许额外的硫离子加入到结构中，并在孪晶面上创造出新的位置以容纳铋离子[①]。

富硫铋铅矿与硫铋铅矿之间的不同在于类方铅矿板条的宽度不同。数一数每一个板条中密排的硫原子面的个数，就可以得出硫铋铅矿为(6,6)，富硫铋铅矿为(9,9)的堆垛次序。合成的和矿物样品包括其他数量的系列，而在这些系列中，PbS 板条区的厚度各不相同。在许多矿物中，板条排列次序是由两个板条宽度规则重复形成的，例如(4,3)，或更复杂的排列，例如(4,4,3,4,4,3)。此外，还有多种无序的相。 **178** **179**

4.8.4 钙钛矿相关的结构

取钙钛矿结构的氧化物，ABO_3，其中 A 是一个大正离子，代表性的是 Sr^{2+}，B 是一个中等的正离子，代表性的是 Ti^{4+}，通过形成模块化结构来适应化合物的改变。它们是无序排列的以至于晶体含有大量的二维缺陷。在本节中将详细讨论四种这类结构的系列，这四种典型的结构是 $Ca_2Nb_2O_7$，Sr_2TiO_4 (Ruddleston-Popper)，$KLaNb_2O_7$ (Dion-Jacobson) 和 $Bi_4Ti_3O_{12}$ (Aurivillius) 结构。(另一类重要的典型是高温铜化物超导体，将会在第 8.6 节介绍。)

这种钙钛矿母体结构(参见图 4.13b)是由围绕大尺寸 A 正离子的顶角相连的 BO_6 八面体组成，而且方便地具有理想的立方对称结构(图 4.27a)。(真实的结构对称程度要比理想化的模型低些，主要是由于 BO_6 八面体对温度的敏感畸变。)在与 $Ca_2Nb_2O_7$ 相关的相中，母体结构被打碎而成为平行于{110}晶面的板条。每一个板条的化学式是 $A_nB_nO_{3n+2}$，其中 n 是片中形状完整的 BO_6 八面体的个数。要被考察的该类第一批材料是在靠后面的 $Ca_2Nb_2O_7$ 和 $NaNbO_3$ 体系中被发现的。$Ca_2Nb_2O_7$ 的结构是由在厚度方向四个八面体板条组成的，所以化学式最好写成 $Ca_4Nb_4O_{14}$ (图 4.27b)。氧化物 $NaNbO_3$ 具有钙钛矿结构。化学组成介于 $Ca_4Nb_4O_{14}$ 和 $NaNbO_3$ 之间的是由越来越宽的八面体板条构成(图 4.27c 和 d)。组成接近 $Ca_4Nb_4O_{14}$ 时，板条通常会被有序化，并给出由化学式 $(Na,Ca)_nNb_nO_{3n+2}$ 表达的均匀的相系列，其中 n 表示每一块板条中金属-氧八面体的个数。因此，$Ca_4Nb_4O_{14}$ 属于系列中 $n=4$ 的成员，而 $NaNbO_3$ 则是 $n=\infty$ 的成员。除了与单值 n 相对应的相之外，涉及两个值(n_1，n_2)的无数的重复序列，比如(4,4,4,5)，(4,4,5)，(4,5)，(4,5,5)等已经被表征，还包括许多畸变的序列。 **181** **182**

作为改变组分的结果，类似的{110}层错出现在许多其他系统中。例如，钙钛矿

① 在这些结构中，Pb 和 Bi 原子的实际分布仍是不确定的，因此并非像这里所说的这样清楚准确。——译者注

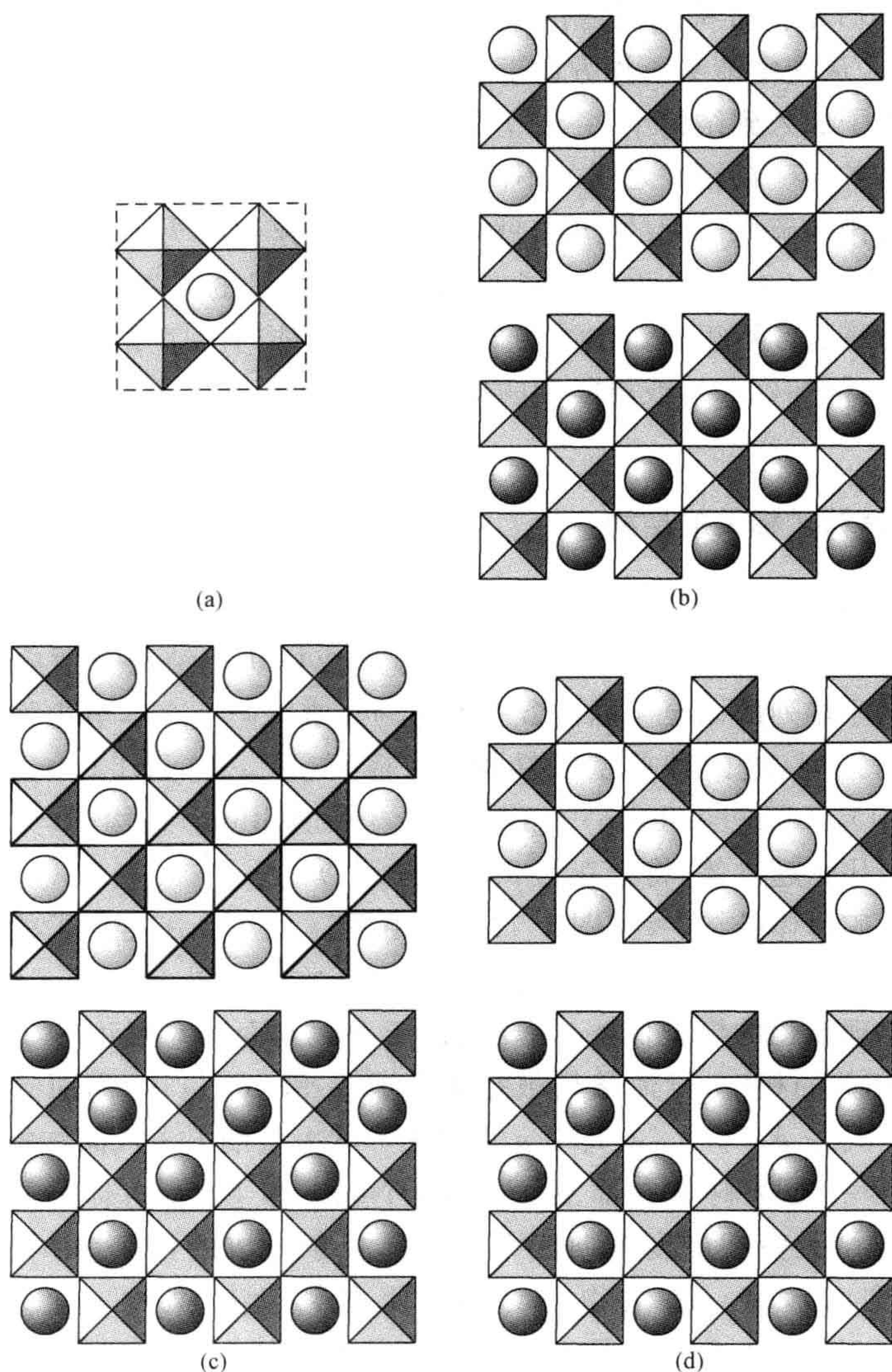


图 4.27 $A_nB_nO_{3n+2}$相的理想结构

(a) ABO_3(钙钛矿)的晶胞;(b) $n=4$, $Ca_4Nb_4O_{14}$;(c) $n=5$, $Ca_5(Ti,Nb)_5O_{17}$;(d) $n=4.5$, $Ca_9(Ti,Nb)_9O_{29}$。阴影正方形代表$(Ti,Nb)O_6$八面体,阴影圆圈代表钙原子。

$SrTiO_3$与Nb_2O_5的反应就造成随机分布着{110}缺陷的晶体。Nb_2O_5的加入给予每一个晶体$Sr(Nb_xTi_{1-x})O_{3+x}$的组分,每一个取代Ti^{4+}的Nb^{5+}离子都需要过量的氧加入到晶体中。面缺陷打开了结构,允许这一过量的氧进入,而不是引入氧填隙缺陷。

Ruddleston-Popper 相是另一个结构上简单的系列,由钙钛矿结构的$SrTiO_3$板条构成。它们由氧化物Sr_2TiO_4、$Sr_3Ti_2O_7$和$Sr_4Ti_3O_{10}$来表示,总化学式是

$Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$。在这些材料中，$SrTiO_3$板条被平行于理想的钙钛矿{100}晶面切割（而不是前面叙述的{110}晶面），并且堆垛在一起，每一个板条在这一过程中都发生轻微的位移（图 4.28）。结构的每一层片都具有 $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 的化学式，其中 n 是层片中完整的 BO_6 八面体的个数。该结构也可以描述成由变化厚度的 $SrTiO_3$共生长而成，它们之间靠理想的氯化钠型结构 SrO 层连接。每一板条的化学式可写成[AO($A_nB_nO_{3n}$)]。为便于与下述的 Aurivillius 相和 Dion-Jacobson 相

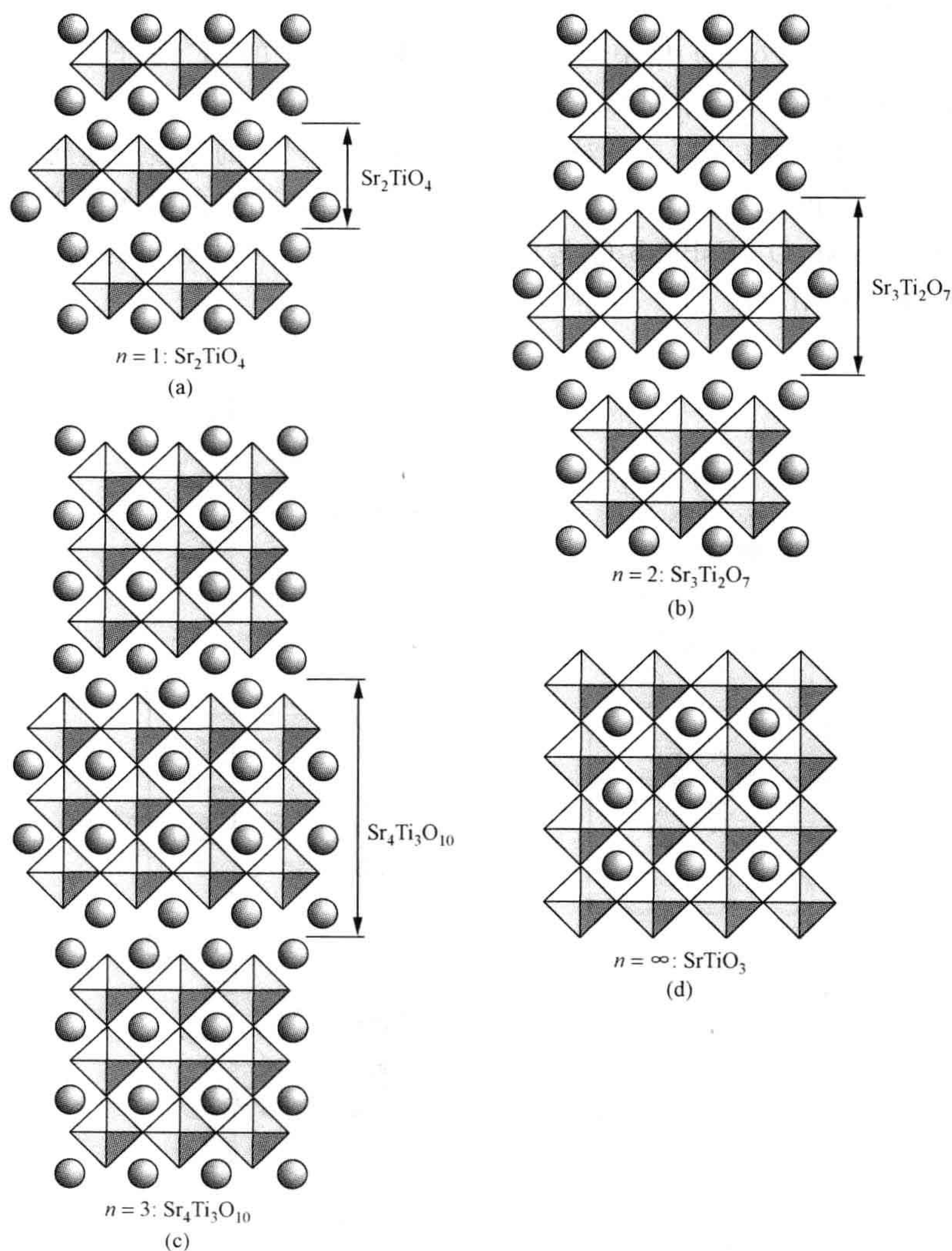


图 4.28 Ruddleston-Popper 相 $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ 的理想结构

(a) Sr_2TiO_4，$n=1$；(b) $Sr_3Ti_2O_7$，$n=2$；(c) $Sr_4Ti_3O_{10}$，$n=3$；(d) $SrTiO_3$，$n=\infty$。阴影正方形代表 TiO_6 八面体，阴影圆圈代表 Sr 原子。

相比较，将位于每一个类钙钛矿片中的 A 原子层，分开为两个 A 原子的边界片更方便，将其标记为 A*，这样，得到的板条的化学式是[$A_2^*(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$]。

许多 Ruddleston-Popper 相的实例已经被合成出来。该系列第一个成员的结构相应于 $n=1$ 的情况，被许多化合物采纳，包括很重要的相 La_2CuO_4（参见第 4.3.3 节），并通常称之为 K_2NiF_4 结构。在实际中，$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ 相的合成常常会生成无序的材料，其中会随机或部分出现{100}层错区域，所以，要生产完美有序的晶体需要特别努力。

在 Ruddleston-Popper 相中，如果类钙钛矿层片上的 A* 原子对正好被一个 A* 原子所替换，那么此相系列的化学式便是 $A^*(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$，其中 A 和 A* 都是大正离子，典型的是(+1/+3)对，而 B 是一个中等尺寸的过渡族金属离子，例如 Nb^{5+}。这些材料被称为 Dion-Jacobson 相。至今，合成出来的最多的例子是 $n=2$ 的相，例如 $KLaNb_2O_7$，$CsBiNb_2O_7$ 等（图 4.29）。几个 $n=3$ 的相的例子也已为人所知，包括 $CsCa_2Nb_3O_{10}$。

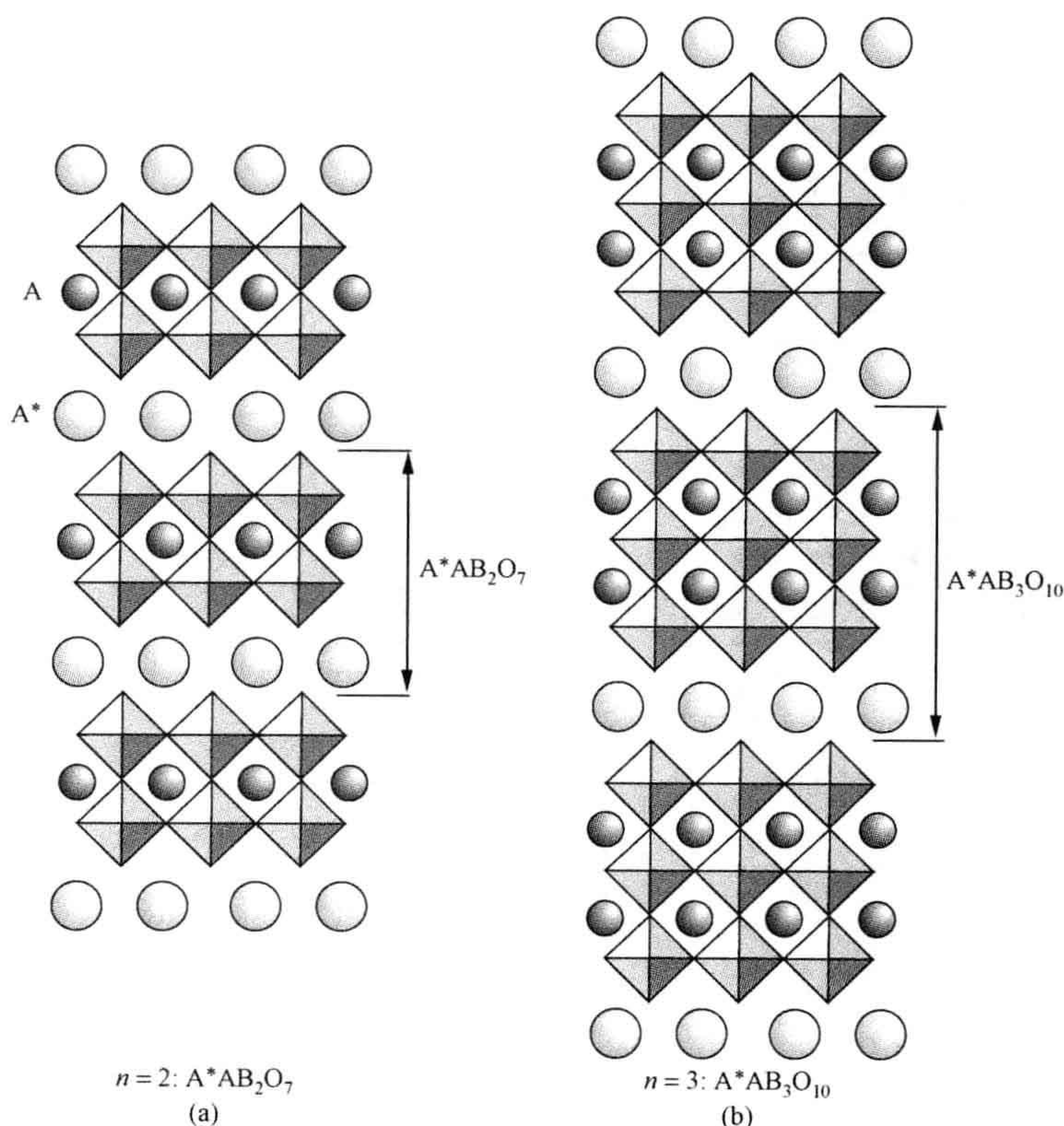


图 4.29 Dion-Jacobson 相的理想结构

(a) $A^*AB_2O_7$，$n=2$；(b) $A^*AB_3O_{10}$，$n=3$。阴影正方形代表的是 BO_6 八面体，阴影圆圈代表的是 A 和 A* 原子。

如果在上述系列内 A^* 层被成分为 Bi_2O_2 的层所代替，所形成的一系列相称为 Aurivillius 相，其总的化学式是 $(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$，其中 A 是较大尺寸的正离子，B 是中等尺寸的正离子，下标 n 从 1 变化到 ∞。Bi_2O_2 层的结构与萤石结构类似，因此该系列也可以用萤石与钙钛矿结构单元的共生长来表示。其中系列中 $n=1$ 的成员由 Bi_2WO_6 表示，$n=2$ 的成员用 $Bi_2SrTa_2O_9$ 来表示，但是，这一系列相最为人所知的成员是铁电相 $Bi_4Ti_3O_{12}$，其中 $n=3$ 且 A 是 Bi（图 4.30a）。超过一

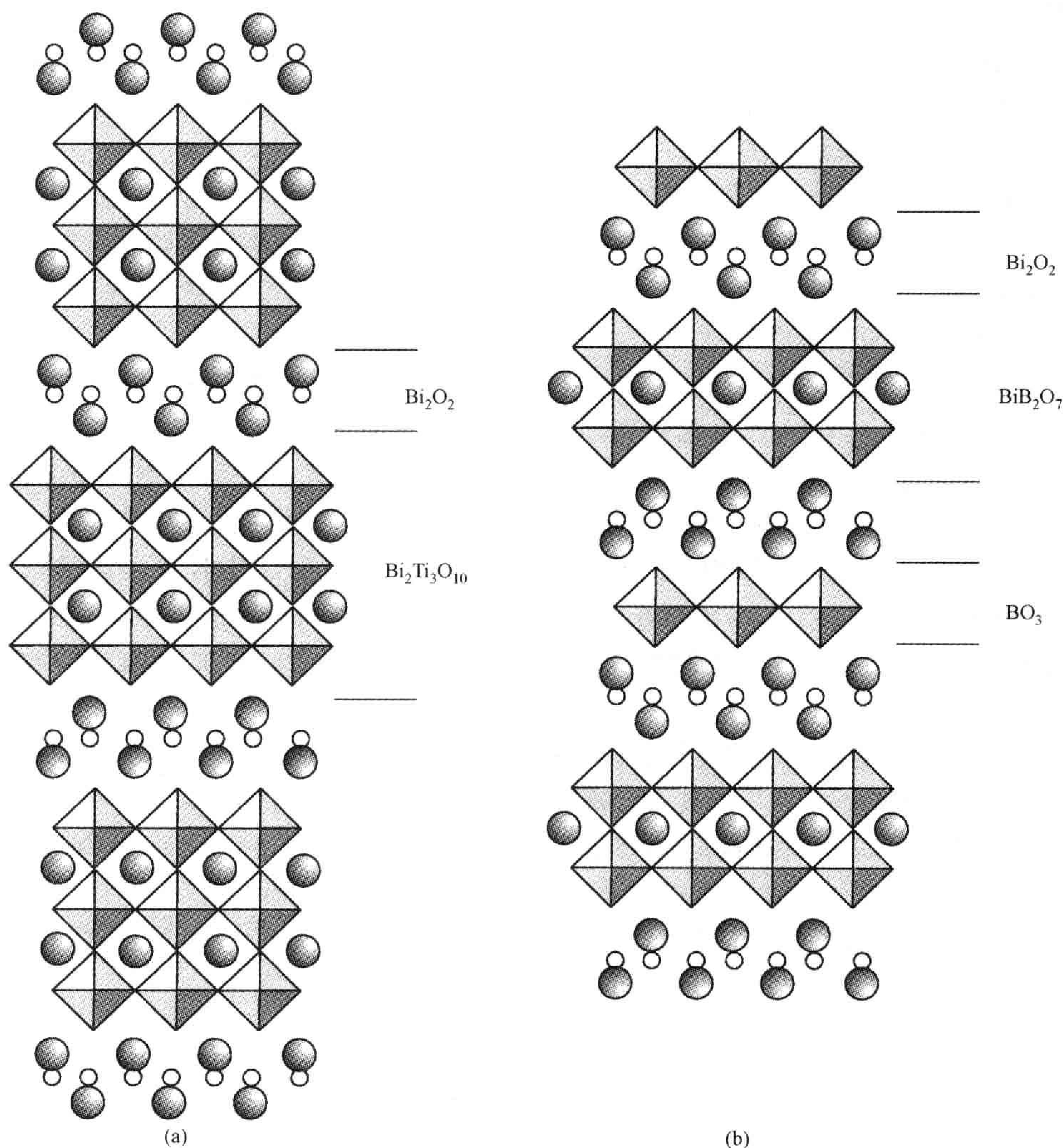


图 4.30 沿[110]方向看，Aurivillius 相的理想结构

(a) $Bi_4Ti_3O_{12}$，$n=3$；(b) $Bi_5TiNbWO_{15}$，依次 $n=1$，$n=2$。阴影正方形代表 TiO_6 或 $(Ti,Nb,W)O_6$ 八面体，阴影圆圈代表 Bi 原子。B 代表 Ti，Nb，W。

184 个厚度的板条的有序共生，特别是 n 和 $n+1$，经常在这一系列的相中找到，比如 $n=1$ 和 $n=2$，典型的是 $Bi_5TiNbWO_{15}$（图 4.30b）。如同已经介绍过的其他系列，板条的相对排列出现无序化是司空见惯的。

4.8.5　失配层化合物

这一组有趣的材料包括与“$LaCrS_3$”有关的金属硫化物，其原始的化学式是 MTS_3，其中 M 的典型代表是 Sn，Pb，Sb，Bi，或镧系元素，T 的典型代表是 Ti，V 或 Cr。其他相关的硫化物相已经采用 Nb、Ta 和氧化物相被制备出来，特别是采用 CoO_2 也很著名。虽然通常被称作失配层化合物，但是也可以称之为复合晶体、复合结构或者不相称共生结构。

所有这些相的结构是由八面体片组成的 TX_2 层构成，与 TiS_2 的 CdI_2 结构或在 NbS_2 的 β-MoS_2 结构中所发现的三棱柱片的结构相类似。这些被有着氯化钠型结构的插入层分开。因此，正确的该相的总化学式是 185 $(MX)_nTX_2$，其中 n 是非整数，由校正的 $LaCrS_3$ 的化学式 $(LaS)_{1.20}CrS_2$ 可以作为例证。

这些相的最重要的结构特征是两层类型在一个方向上互不匹配。一个典型的例子就是 $(LaS)_{1.20}CrS_2$。氯化钠型结构（LaS）的 a 点阵常数网格与 CdI_2 型结构（CrS_2）的 a 点阵常数网格几乎是一致的，但是双方 b 点阵常数的值则完全不同，$b_{LaS}/b_{CrS_2}\approx 5/3$，所以这两个结构只有在重复数百个单元后才能对齐。因此，这些材料采用了一种相称的结构，并冠之以家族名称——失配层化合物。该结构由氯化钠型结构的 LaS 双原子薄层组成，位于单八面体 CrS_2 层中间（图 4.31a）。187 $(SnS)_{1.17}NbS_2$ 的密切相关的结构具有位于 NbS_2 三棱柱之间的氯化钠型结构的 SnS 层（图 4.31b）。

显然，这些化合物中的成分变化可以通过改变这些结构中所含有的层数来实现。例如，$(PbS)_{1.14}(NbS_2)_2$ 具有分离氯化钠型结构的双倍的 NbS_2 三棱柱层。材料 $(CaOH)_{1.14}(CoO_2)$ 在结构上与 $(LaS)_{1.20}CrS_2$ 相类似，而 $(Ca_2CoO_3)_{0.62}(CoO_2)$ 具有三个分离 CoO_2 八面体层的氯化钠型结构片（图 4.31c），$(Bi_{0.87}SrO_2)_2(CoO_2)_{1.82}$ 具有四个分离 CoO_2 八面体层的氯化钠型结构片（图 4.31d）。可以想象这些材料中的大量缺陷，包括未填充和部分填充的层以及变化的层厚度等。

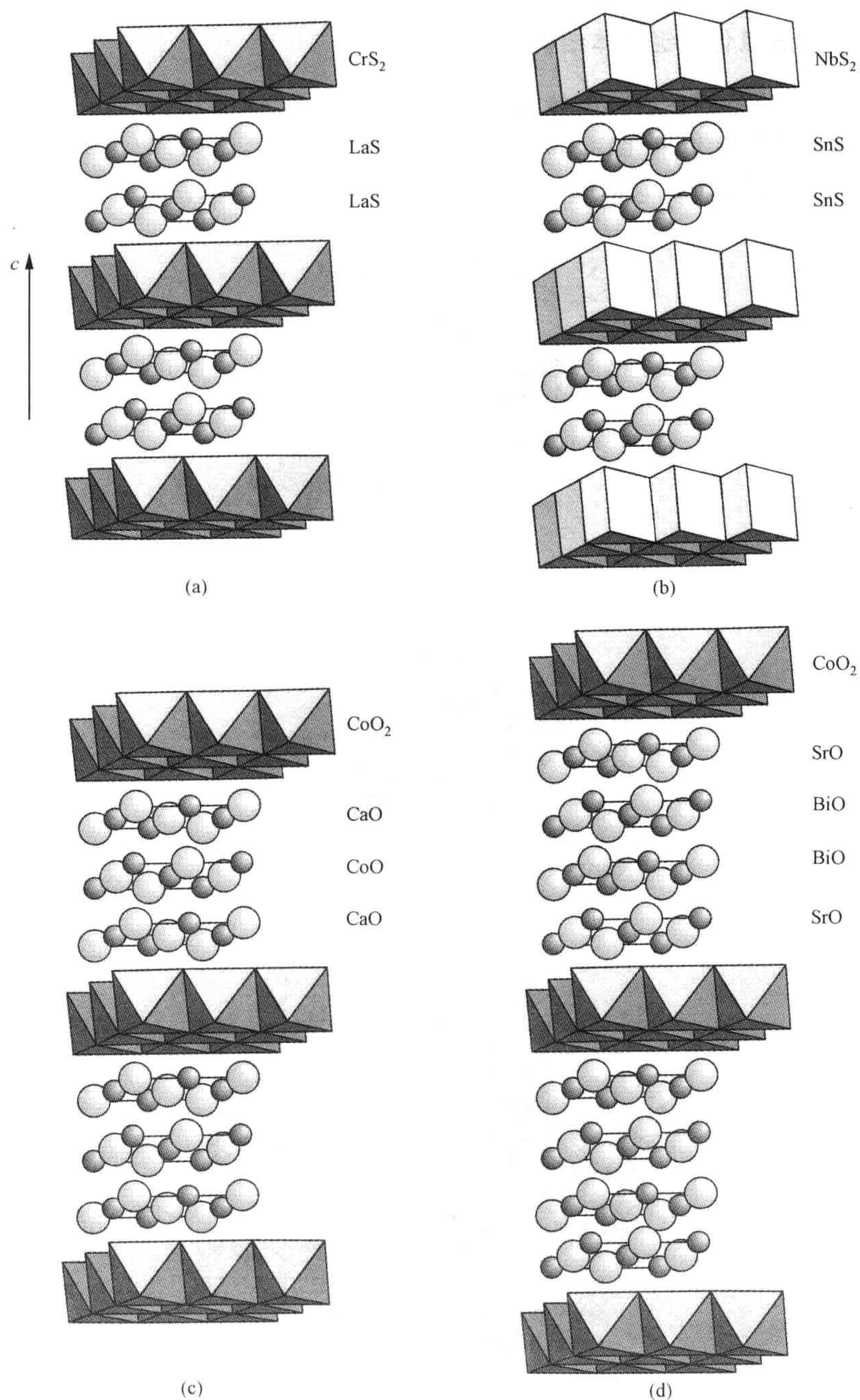
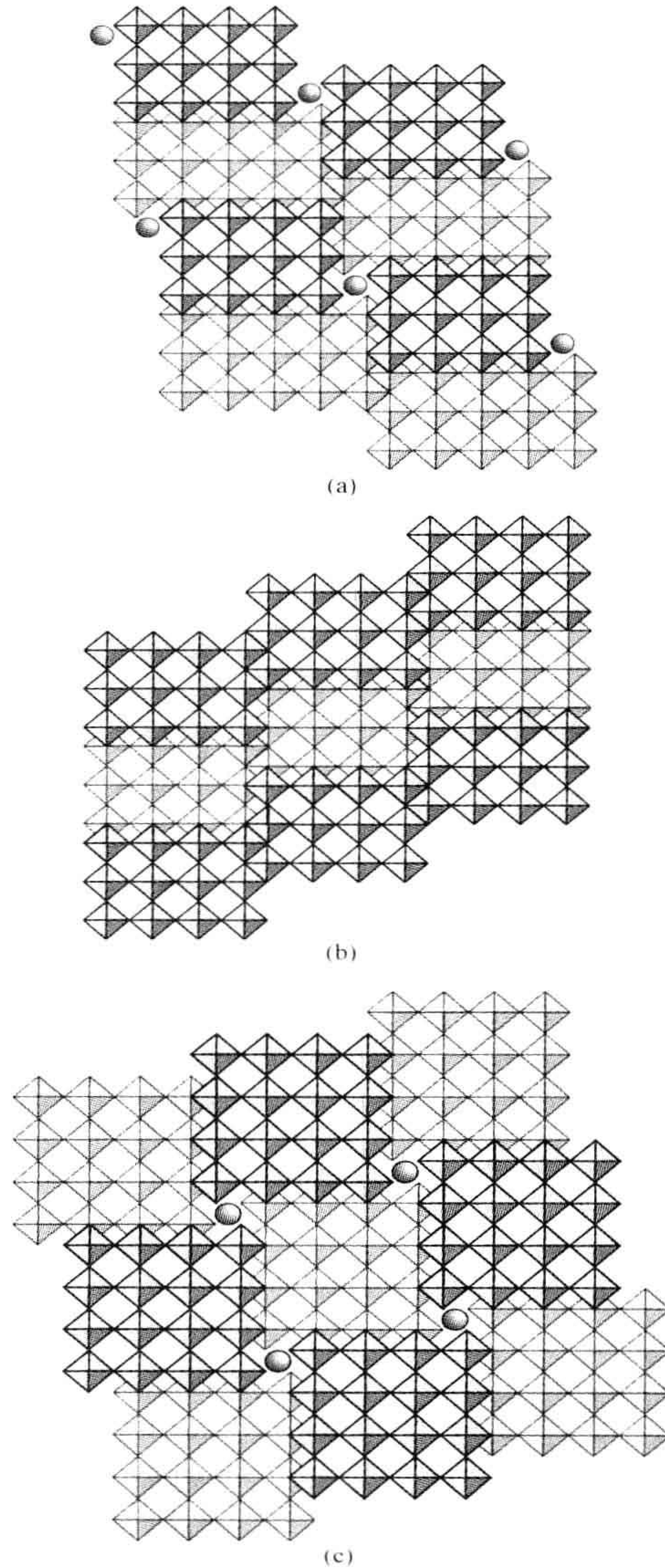


图 4.31 失配层化合物的理想结构

(a) $(LaS)_{1.20}CrS_2$；(b) $(SnS)_{1.17}NbS_2$；(c) $(Ca_2CoO_3)_{0.62}(CoO_2)$；(d) $(Bi_{0.87}SrO_2)_2(CoO_2)_{1.82}$。阴影多面体代表的是 MX_6 八面体片(a,c,d)或者三棱柱片(b)。

4.8.6 五氧化二铌块体结构

一组值得注意的在成分上接近五氧化二铌(Nb_2O_5)的氧化物，在氧化物被直接还原，或者在与低价氧化物(TiO_2)反应，或者与高价氧化物(WO_3)反应而被氧化时形成。该氧化物的组成范围介于近似的成分极限 $(M,Nb)O_{2.40}$ 和 $(M,Nb)O_{2.7}$



(a)

(b)

(c)

图 4.32　五氧化二铌块体结构

(a) $H\text{-}Nb_2O_5$；(b) $Ti_2Nb_{10}O_{29}$单斜；(c) $W_3Nb_{14}O_{44}$。阴影正方形代表的是在两个不同层的 MO_6 八面体，阴影圆圈代表的是四面体坐标下的正离子。

之间。所有与五氧化二铌形态相关且在高温下稳定的结构，被命名为 H-Nb_2O_5（图 4.32a）。它由两个相互交叉的 CS 面系列形成的具有类 WO_3 结构的材料列构成。这些 CS 面系列打破了原来的基体而变为列，在投影中它们看起来像矩形块，因此，这些材料获得块体结构这一通用名称。在 H-Nb_2O_5 中，块的大小有两个，(3×4) 八面体和(3×5)八面体，二者紧密地填充在一起而形成该结构。

CS 面与失氧相关联，并用来减少母体共顶角八面体结构的组成从化学式 NbO_3 变为 Nb_2O_5，同时保留 Nb^{5+} 离子的八面体配位。块的中间部分的组成是 NbO_3，边界部分的组成是 NbO_2。

H-Nb_2O_5 的氧化和还原造成数不清的新的块体结构。还原引起更小的块体，比如二元氧化物 $Nb_{22}O_{54}$，$Nb_{47}O_{116}$，$Nb_{25}O_{62}$，$Nb_{39}O_{97}$，$Nb_{53}O_{132}$ 和 $Nb_{12}O_{29}$，以及三元氧化物 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$，它们具有大小为(3×4)的八面体块(图 4.32b)。氧化的结果是增加块体的大小，典型的有 $W_3Nb_{14}O_{44}$，由(4×4)的块体组成(图 4.32c)。

尽管如此描述的有序结构是无缺陷的，而缺陷通常出现在这些相中，特别是在形成和反应的过程中。这些缺陷会由于块边缘的四面体的填充变化，或者块大小的变化而产生，后者通常称作 Wadsley 缺陷(图 4.33)。尽管可以想象，这些相之间的反应以及从一种大小的块体转变为另一大小的块体较难发生，但转换是真实存在的，且块体结构的变化反应是极为迅速的。比如，Nb_2O_5 与 WO_3 之间的反应在

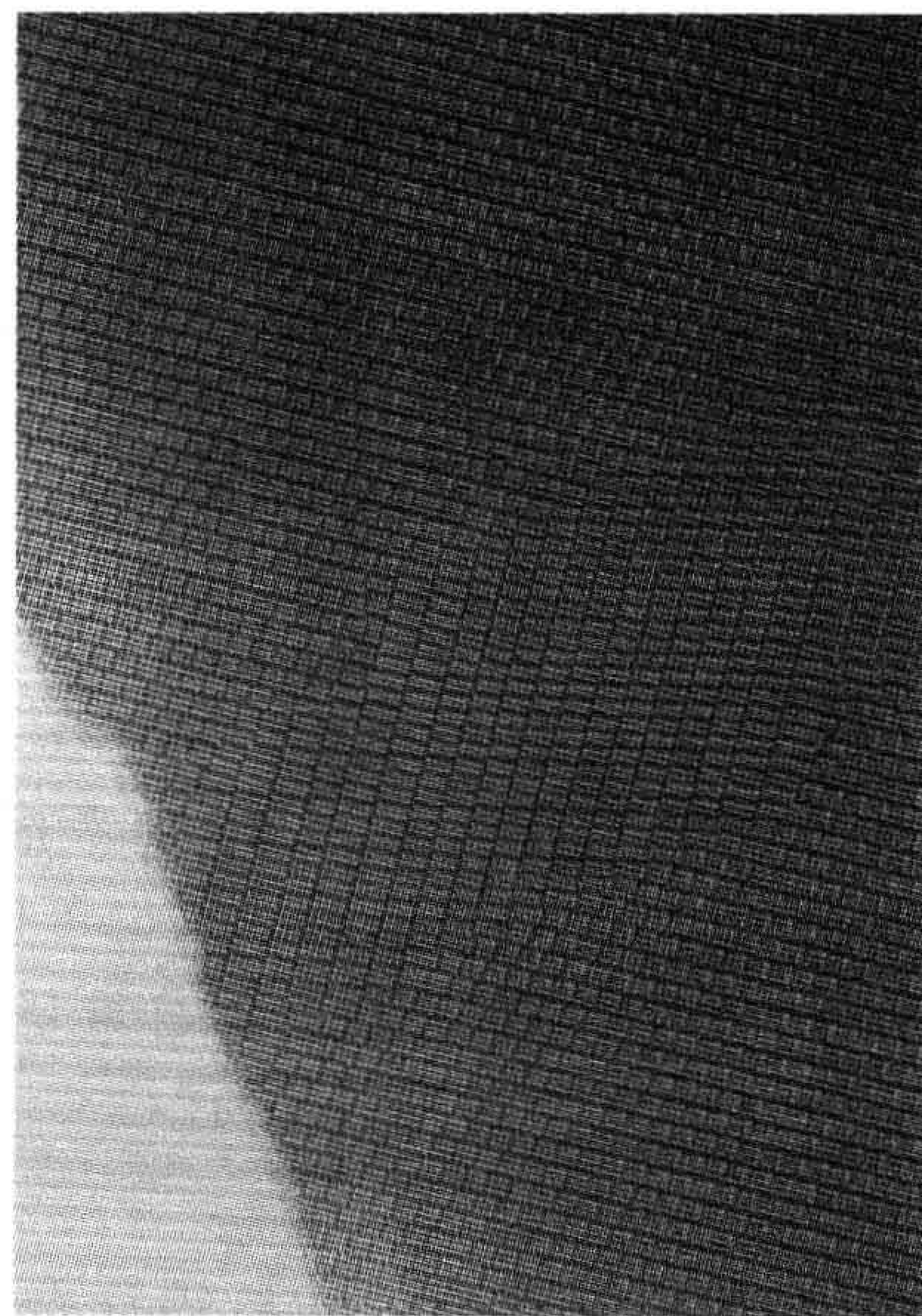


图 4.33 电子显微照片展现了一个五氧化二铌块体结构中的畸变

这个相由 Nb_2O_5 和 CoF_3（它与 WO_3 相类似）合成。图片的下部中心区域是由 4×4 八面体组成，其结构是 $W_3Nb_{14}O_{44}$，块体的尺寸大约是 1.5 nm。(感谢牛津大学的 J. Hutchison 博士。)

1400 K 下，15 min 之内就能产生完美有序的相，而在更短的时间内，会产生各种更加无序的非化学计量相。

190

4.9　排序和吸收

如果一个晶体中缺陷的排布是完美有序的，那么这种情形反而可被描述为一种新型无缺陷结构。从晶体学观点，可由多个“含缺陷”母相晶胞重复而成的更长的晶胞来描述这种新材料。存在很多系统，它们在一些环境中出现无序缺陷，而在其他环境出现有序相。有序的 CS 面会导致均匀系列新相的发生，比如 W_nO_{3n-2}。每个相又会由于有序平面边界的间距 n 值的不同而特征化，而且每个结构总有确定的组成区别于相邻的其他相，尽管组成差别很小，但其量却是确定的。类似地，含有完美有序 PC 单元的结构是众所周知的，而其中包括氧化物 Mo_5O_{14} 和氧化物 $Nb_{16}W_{18}O_{64}$，后者是一种四方钨青铜型结构的有序变体。

点缺陷的移动性比广延缺陷高得多，且在低温时趋向于有序，而在高温时趋向于无序。这样一来，就有可能两种相在化学性质上十分相似，而在其他性质上却表现出很多区别。这种情况可以参照氧缺位的钙钛矿相关的结构加以解释。其中，研究最多的展示这种行为的体系之一是 $SrFeO_{2.5+\delta}$ 相。在高温条件下，这种材料具有立方形钙钛矿结构，理想的化学式为 $SrFeO_3$。氧缺位随周围的氧分压而变化(参见第 7 章)，且由无序氧空位造成。在 900℃以下，这些氧空位变为有序。其中最著名的有序结构是 $Sr_2Fe_2O_5$，一个钙铁石的例子。在这个化合物中，一半的铁正离子处在八面体间隙位置，一半处在四面体间隙位置。其中四面体间隙位置是由行方向排序的氧空位(图 4.34a)加上离空位最近的正离子的小位移而形成的，该位移使这些正离子移至四面体中心。此结构在这种条件下由层状的钙钛矿结构和板条状的顶角相连的四面体结构交错而成，并且可以认为是一种模块结构(图 4.34b)。这里，缺陷已经被同化到整个结构中而不复存在。

钙铁石结构类型可以用一个堆垛次序…OTOT…来描述，其中 O 代表八面体层，T 代表四面体层。一部分接近这种结构的其他相也可以被特征化描述：包括具有堆垛次序…OOTOOT…的 $Ca_2LaFe_3O_8$，以及具有堆垛次序…OOOTOOOT…的 $Ca_4Ti_2Fe_2O_{11}$ 和 $La_4Mn_4O_{11}$。这些相分别是 $A_nB_nO_{3n-1}$ 系列中 $n=3$ 和 $n=4$ 的情形，而钙铁石结构类型则属于 $n=2$ 的情况。

氧化物 $Ba_2In_2O_5$ 是另一种被很好研究过的取钙铁石结构的相。这种在高于 930℃为无序状态的材料转变为一种含氧空位的钙钛矿结构。Sr-Fe 和 Ba-In 的两种氧化物都有望在燃料电池和类似的电化学装置中应用(参见第 6.10 节)。

掺杂的钙铁石结构材料中氧组分并不总是精准的而是由一系列因素决定，尤

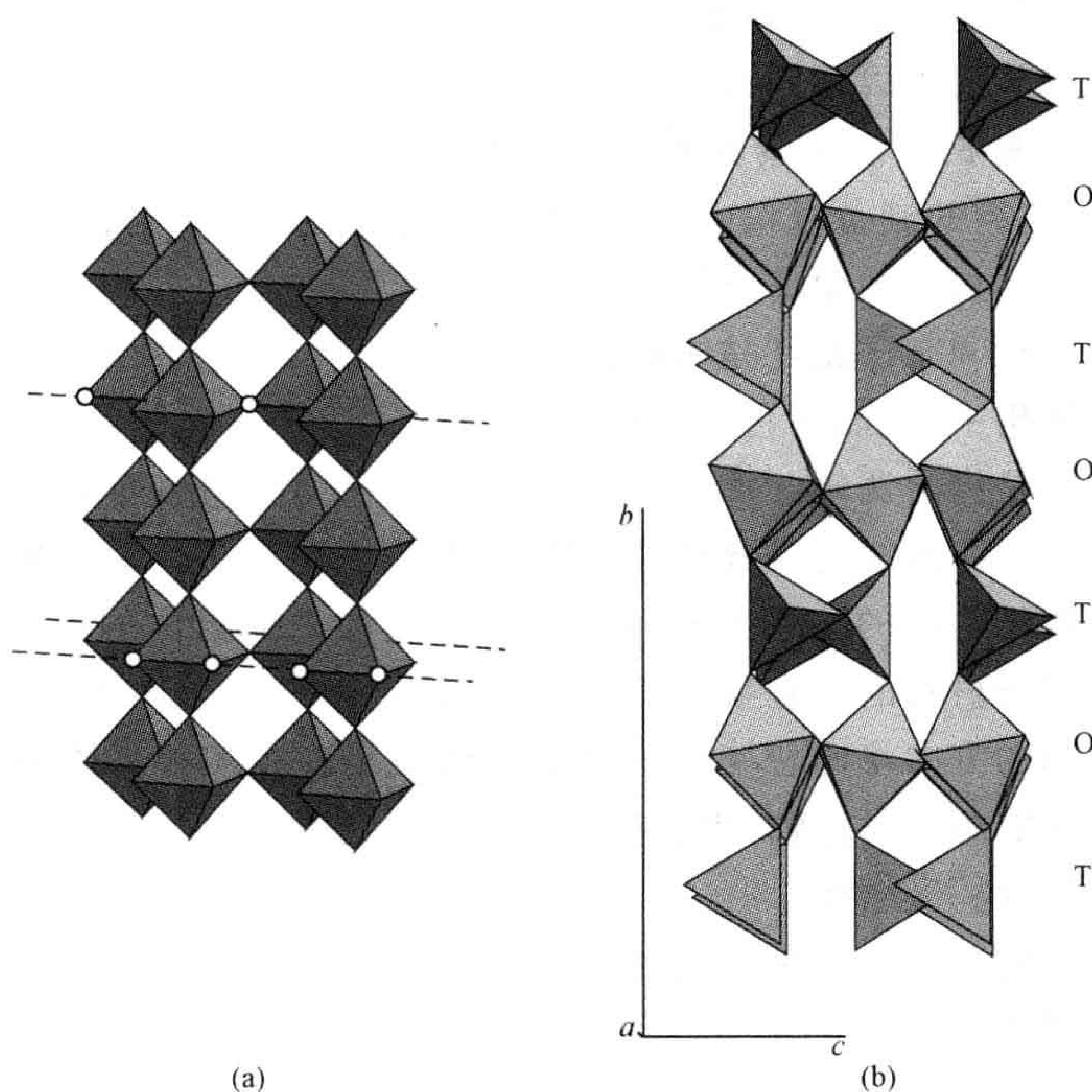


图 4.34 钙铁石结构

(a) 理想的钙钛矿结构(圆圈代表需要移动的氧原子,这种移动的效果是将钙铁石中的八面体转化为四面体);(b) 理想的含八面体层和四面体层的钙铁石结构。

其是周围的氧分压。因此,随着氧分压的变化,当 Fe 被 Co 取代时,氧化物会有一个较宽的氧的化学计量范围,从 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.582}$ 到 $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.332}$。 **191**

通常,一个有序的钙铁石相转变为无序状态会经过一个有序相和无序相共存的区域。然而,在从有序的钙铁石结构变为无序的钙钛矿结构的过程中,金属原子本身是没有变化的,这种转变可以被认为是由缺陷簇的出现所造成的,该缺陷簇在这一过程中缓慢扩展直至形成可见的新结构单元,且共格地嵌入在周围的基体中。这些小单元就是一般所说的微畴。这样,有缺陷的固体就可以视为由随机分布在整个无缺陷基体中的微畴所构成。

自然地,在一个大缺陷簇和一个小微畴之间并无本质区别。但是,通常我们认为微畴更大些,它们的直径一般在 10~20 nm,而且与周围的基体间有着明显的不同,以至于很容易分辨。这样,例如当 CeO_2 与 Y_2O_3 一类的氧化物反应形成系列 $(1-x)CeO_2$-xY_2O_3 时,混合物就是由一个无缺陷的萤石型结构基体和一个有缺陷的萤石相所组成,后者含有随机微畴阵列,而微畴由氧空位有序排列的区域构成。

微畴形成的另一个例子涉及氧化物 $La_2CuO_{4+\delta}$(参见第 4.3.3 节)。在室温 **192**

下，造成氧超量的填隙氧原子并非随机分布。实际上，它们分散在有限数目的 LaO 层中。这些含缺陷层可以不同方式堆积，并且得到沿基础 La_2CuO_4 晶胞 c 轴几个不同的结晶学重复长度。观察到的实际构型随氧含量和温度的不同而变化。比如，在冷却这一典型的制备过程中，试样就是由无填隙氧原子的材料与有序填隙氧原子层的材料一起构成的微畴所组成。

缺陷的簇团化和有序化是晶体对成分变化的回应，在这种回应中，缺陷被有效地融合到新的结构中，从而不再以缺陷自身的形式存在。固体对不相称组成可回应的另一种方式是借由调幅分解。在这个过程里，一旦成分发生小的波动，随之即可形成一个接近正弦曲线的成分变分。随着时间的推移，正弦曲线振幅加大，最终可形成由所生两相构成的一系列层片状产物。正如之前指出的那样（参见第 1.5 节），组成变化将与材料的晶胞参数直接相关，反过来这也会加大基体中的内部应变。而组成波动的方向将向着使这个应变达到最小。在某种晶体中，这些方向很容易会沿着明显的结晶对称轴，当它导致在两个接近垂直的方向调制时，所得的缺陷结构被称为“斜纹”微结构。

这里所提及的以及与之相近的转变在矿物学的研究中有更详细的陈述（参见本章末尾的扩展阅读）。

4.10　调制结构

4.10.1　结构调制

发生在调幅分解中组成的连续正弦式变化可以被认为是固体结构的一种调制。现在已知道，很多结构都会在组成或晶体学发生变化时采用调制来适应，而且在这种情形下，材料的柔韧性就能适应变化，而无需引入大量的缺陷。（其他调制，例如磁矩或电子自旋的调制尽管十分重要，但这里不作讨论。）

按一级近似，通常这些无缺陷调制结构可被分为两部分。一部分是与正常晶体行为相类似的传统结构，另一部分则在一维、二维或三维上被调制[①]。金属原子等在结构中多为不变的部分，而负离子则可能以某种构型被调制。最基本的调制可能发生在原子的位置，叫位移调制（图 4.35a）。位移调制有时会发生在因为温度

193

变化，晶体结构由一个稳定结构转变为另一个稳定结构时。另一方面，调制有可能表现为位点占有率的变化，称其为成分调制，比如在化合物 $M(O,F)_2$ 中 O 被 F 逐渐替代即属于此（图 4.35b）。在这种情况下位点占有率因子就会在整个晶体中有规律地变化。由于成分调制结构是一点点地被揭示的，因此在文献中可以发现许

① 注意调制结构（modulated structure）不同于模块化结构（modular structure）。

多不同的名称，比如“微调游标结构”、“囱梯结构”和“无限自适应化合物”等。

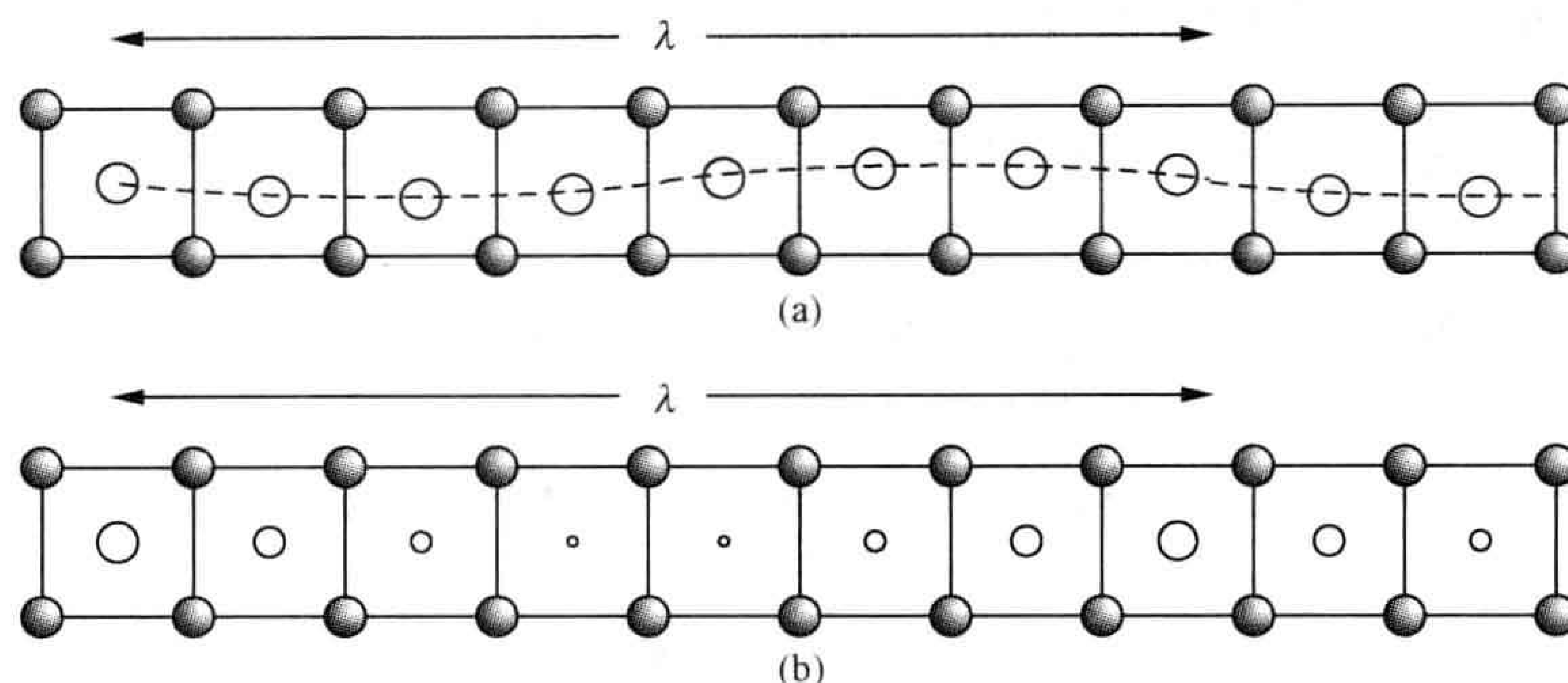


图 4.35 调制的晶体结构

(a) 显示一列原子位移调制的晶体；(b) 显示一列原子成分调制的晶体。(原子平均化学本性的变化在图中用不同直径的圆圈来表示。)

通常，调制被描述为波。调制波可以与基础的未调制分量很好地相适应，或更精确地与基本成分的晶胞相适应，后者的这种结构被称为公度调制结构。对于那些调制维数与基本结构晶胞不相称(也就是不匹配)的情况，这种相就被称为非公度调制相。调制中的变化常常是连续且可逆的。

这些描述一定程度上只能代表理想的情况。在很多实际的例子中，结构中的被调制分量反过来可以迫使概念上已经是固定的结构部分也变为被调制的，并导致相当大的结晶复杂性。

4.10.2 钇的氟氧化物及相关结构

被阐明调制结构中的几个最早的实例是类萤石微调游标结构。这些结构出现在一些负离子过剩的类萤石相中，并借由一种调制适应组成变分。这可以用一个形成正交晶系相的过程来说明，在这个过程中，氟氧化物 YOF 和少量的 YF_3 反应形成化合物 YO_xF_{3-2x}，其中 x 的范围在 0.78～0.87，相似的相出现在 $Zr(N,O,F)_x$ 体系中，x 的范围在 2.12～2.25，以及 Zr 被不同镧系元素替代的其他体系中。

YOF 相形成的组成范围在 $YX_{2.130}$ 和 $YX_{2.220}$ 之间，其中 X 代表负离子(O，F)。 194
这个系统的复杂性最初是由一个数量很大且排序不同的相所形成的均匀化合物序列来描述，其通式为 $Y_nO_{n-1}F_{n+2}$。然而，现在公认，整个组成范围用一个调制结构来描述才是最合理的。这些相的理想化结构可被认为是由三部分构成，一个萤石型结构立方正离子网格和一个由理想正方形负离子网与六边形负离子网(图 4.36a 与 b)交叠而成的负离子子结构。两个负离子网互成微调游标结构。这意味着，正方形负离子网中的正方形的总数 N 和六边形负离子网中的正三角形总数 M 正好相等。在化合物 $Y_7O_6F_9$ 中，理想负离子网有一个相对小的重复结构，其中七个正方形和八

个正三角形对在一起(图 4.36c)。在实际化合物中,这三个网结构是相互调制的,而且六边形网相对正方形网可以被看作是相对的延长或收缩,以便允许组成变化。

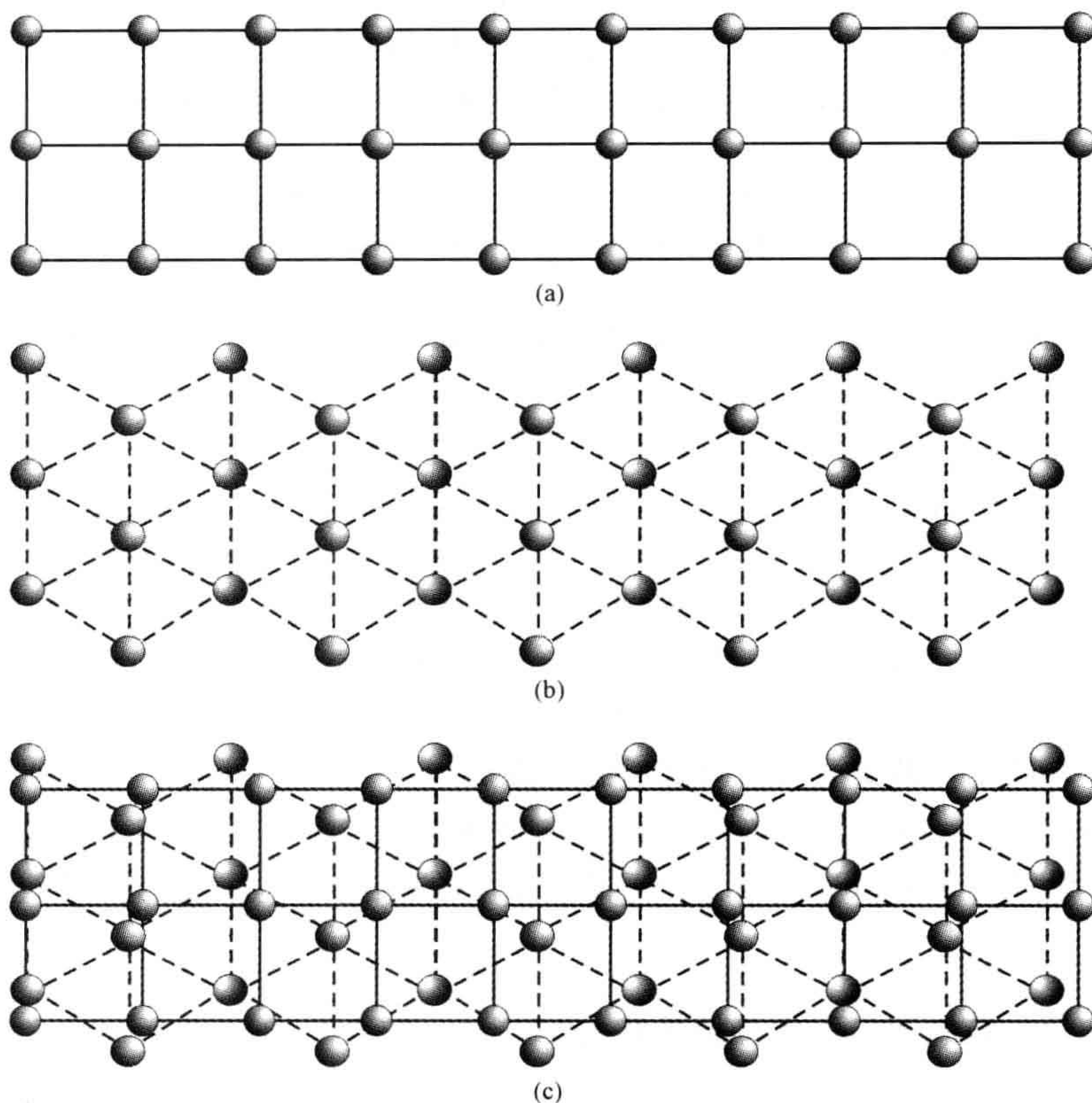


图 4.36　Y-O-F 微调游标结构

(a) $Y_7O_6F_9$中的理想正方形负离子网;(b) $Y_7O_6F_9$中的理想正六边形负离子网;(c) 叠加的两个网结构,其中显示了七个正方形和八个正三角形恰好相对,即 $Y_7O_6F_9$中的理想负离子网。

195

4.10.3　U_3O_8相关结构

除了可引起上述类萤石调制结构之外,ZrO_2可以与 UF_4反应形成另一个系列的调制结构 $ZrO_{2-x}F_{2x}$,其中 x 的取值可由 α-U_3O_8结构导出,在 0.698～0.714 范围内。然而,这些结构可由氧化物 L-Ta_2O_5,以及 L-Ta_2O_5与某些氧化物包括 Al_2O_3、TiO_2、WO_3和 ZrO_2等反应时所形成的一系列非计量氧化物更好地加以说明。所有这些相的结构都是由成分为 MO_2的金属和氧原子的层组成,其中 M 原子位于六边形阵列上,阵列由氧原子连接,而氧原子正好位于每个金属原子的正上方和正下方,以至于氧原子对每层金属原子仅提供平面组成的$\frac{1}{2}O_2$。MO_2平面中原

子的位置由非公度调制波描述，这个波是温度和成分二者的函数。因此，这种调制导致金属原子周围的配位多面体从畸变的八面体变为近乎完美的五角双锥。

调制的化学原因源于组成（比如，提供的氧原子数量）和金属原子的配位偏好以产生稳定结构二者之间的折中。具体来说，较小的正离子如 Al^{3+}、Ti^{4+} 和 W^{6+} 倾向于八面体配位，而 Ta^{5+} 倾向于五角双锥配位。类似地，与 Al_2O_3、TiO_2 及 ZrO_2

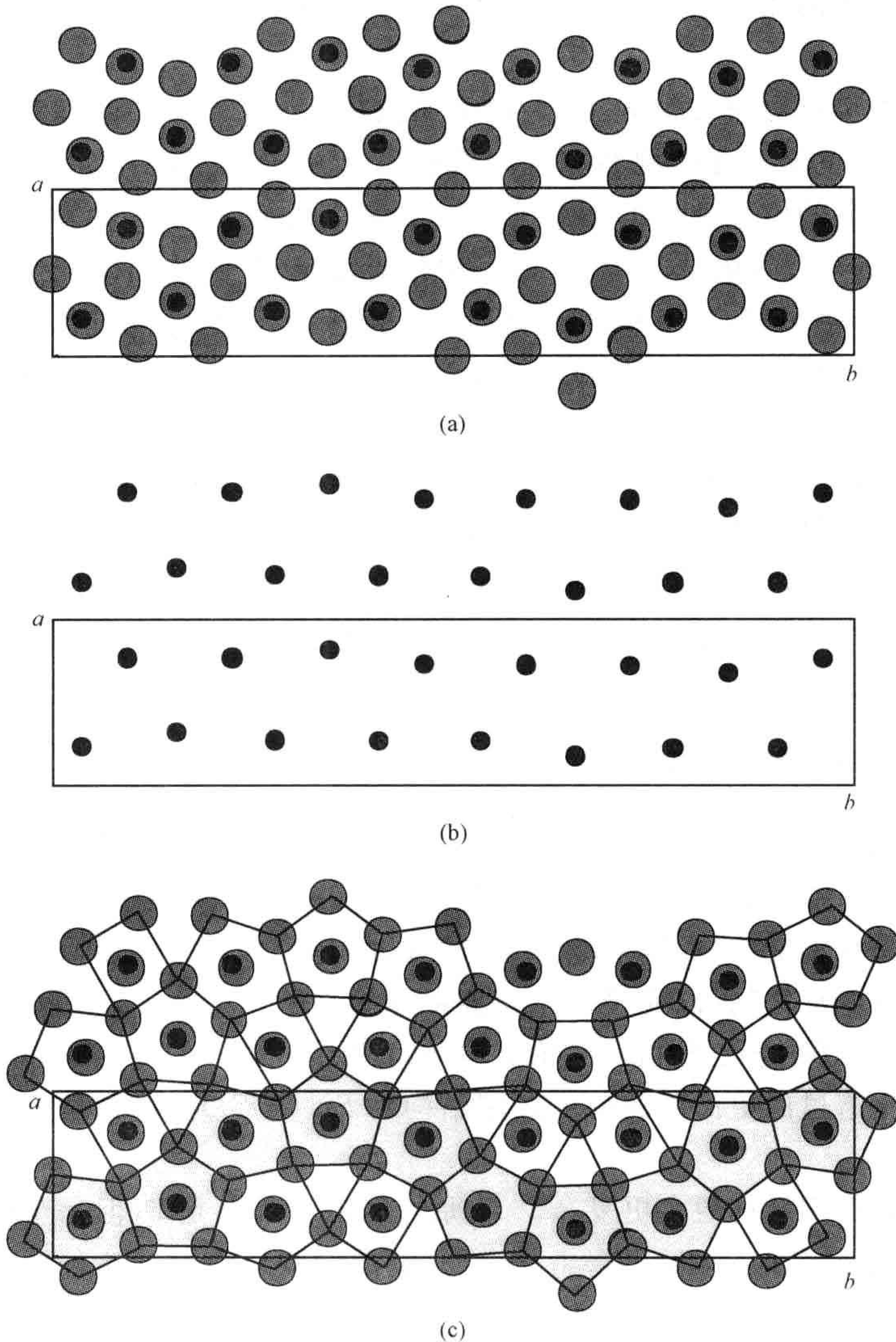


图 4.37 $Ta_{76}W_6O_{203}$ 的结构

(a) 向下的投影{001}；(b) 只显示金属位置；(c) 五角双锥的波动链——带阴影的带。金属原子用小圆圈表示，氧原子用大圆圈表示。[数据来自 S. Schmid, J. G. Thompson, A. D. Rae, B. D. Butler, and R. L. Withers, *Acta crystallogr*, **B51**, 698—708(1995)。]

反应时减少氧对金属的含量，而与 WO_3 反应时会使之增加。因此，如果 L-Ta_2O_5 与 WO_3 反应，调制波相对于在纯氧化物中的情况会有所改变，以便在八面体配位中(1)容纳更多的氧和(2)容纳更多的金属原子(主要是 W)。如果掺杂剂是 ZrO_2，调制波又会尽可能地少利用结构中的氧，而更多利用五角双锥配位中的原子。但是，配位偏好也会随着温度变化，且调制随温度变化一般会增加可利用的八面体配位多面体的相对量。所以，一个单一的组成随着温度变化便可形成无穷多种不同结构。

具体情况可以参照 $Ta_{74}W_6O_{203}$、$(Ta,W)O_{2.4756}$(图 4.37a)的结构来解释。其中，MO_2 平面中的金属亚结构明显背离理想的六方(图 4.37b)。金属原子和氧原子按图中所示氧的位置进行组合调制，表示两种需求的折中：一种是要满足大尺寸 Ta 原子进行五角双锥配位的需求，另一种是要满足 W 的八面体配位需求。与此同时，还需要产生正确的 Ta_2O_5 化学计量。一部分的 Ta 原子可能因此被分配到规则的五角双锥配位中，而其他的分配到畸变的八面体配位中。然而，还有一些会分配到一种折中于这两者之间的多面体结构中。

如果在多面体分类时给予五角双锥一些特许，结构就能理想化。在这种情形下，在投影图中可以看出结构由波动的五角形链构成(图 4.37c)。被发现于这些相中的多样结构就可以用不同长度的波动链来描述。注意到这些相的实验的组成与结构的组成间有差别。这可能是由于在只含氧的层中存在随机氧空位。结构的这一方面还有待更深入的研究。

196

4.10.4　Sr_xTiS_3 及相关结构

当 x 取值在 1.05～1.22 之间时存在的锶钛硫化物 Sr_xTiS_3 中包含有互穿杆结构，且两部分杆都是被调制的。在理想的 Sr_xTiS_3 中，共面的 TiS_6 八面体(图

197

4.38a)形成具有重复成分 $TiS_{6/2}$ 或 TiS_3 的柱，并排列成六方晶胞(图 4.38b)。Sr 原子链位于这些柱之间，以完善一个理想的结构(图 4.38c)。TiS_3 和 Sr 阵列的 a 参数是相等的。Sr 链是柔性的，可沿 c 轴伸缩，并作为 Sr_xTiS_3 中成分 x 的光滑函数。一种被报道过的更简单的公度调制结构为 $Sr_8(TiS_3)_7$，这种理想结构绘制在图 4.38d 中。

这些相的真实结构通常更复杂。Ti 原子的配位数总是 6，但是金属原子周围的硫原子的配位多面体却反过来由 Sr 原子链的调制来调制。这种结果就是一些 TiS_6 多面体的形状在八面体和一种介于八面体与三棱柱间的形状变化。最主要的成分采取非公度调制的结构，形成巨大的晶胞。如同在其他调制相的情况，以及很多没有提到的情况，成分变化毋需靠“缺陷”这一概念就可以协调。

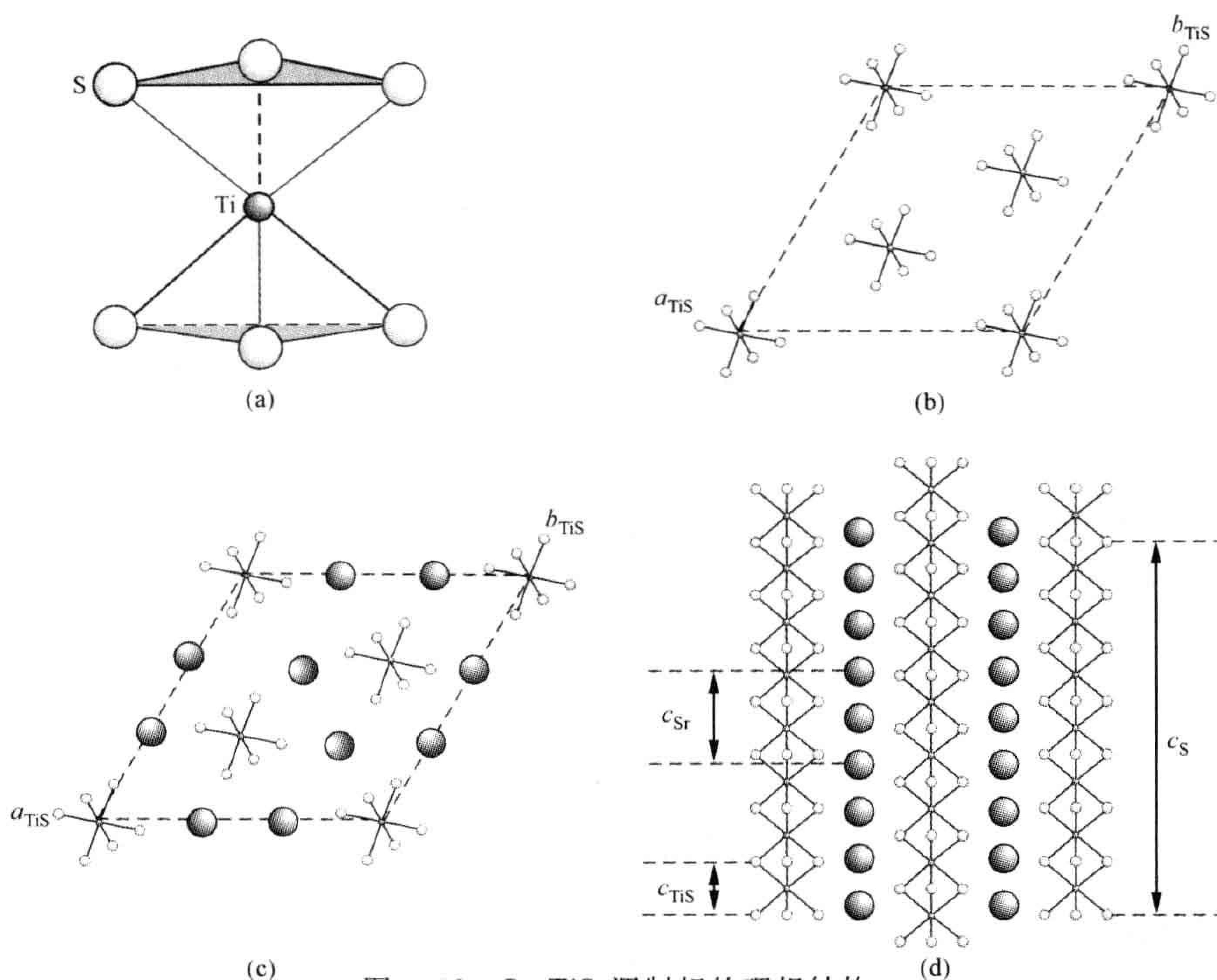


图 4.38 Sr_xTiS_3调制相的理想结构

(a) 一个理想的 TiS_6 八面体(涂色的面是相邻两个八面体所共享的,因此形成柱状结构);(b) 由共面的 TiS_6 八面体柱形成的理想六方晶胞;(c) 由共面的 TiS_6 八面体柱和 Sr 原子形成的理想的晶胞;(d) $Sr_8(TiS_3)_7$的理想结构。

4.11 引言问题的解答

198

✦什么是固溶体?

固溶体指的是两种(或更多种)原子随机占据正常情况下仅由一种原子所占据阵点的一种晶体结构。例如,在由 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 形成的刚玉型结构固溶体中,Cr^{3+} 和 Al^{3+} 离子随机混合并占据了在母相中仅由其中一种占据的正离子阵点。这种固溶体材料的通式写为$(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$。在这个例子里,x 可以在 0～1.0 之间连续变化。在一些情形,特别是所涉及的原子大小相差较大的情形下,只能发现有限固溶体,其特点是成分范围 x 的阈值比 1.0 小。固溶体现在被广泛开发,因为它的物理性质和化学性质都会随着组分相对量的变化而显著改变。

✦什么是模块化结构?

调制结构可被认为是建立在一种或多种母结构的板条上。板条可以是仅来自于一种母相的剖层,就像很多类钙钛矿结构和 CS 相的结构,也可以衍生自两种或

多种母相，就像是共生云母-辉石（mica-pyroxene）中的结构。这其中有些晶体拥有很大的晶胞，其长度甚至达到几百纳米。在很多材料中，该板条的厚度差别可能很大，同时板条的边界也不会形成规则的晶格而是形成面缺陷。

✦什么是非公度调制结构？

理想情况下，非公度调制结构可以被分为两个区别很大的部分：一部分是和正常晶体行为类似的传统结构；另一个额外的或者说较为独立的部分，在一维、二维或三维上被调制。比如，结构中固定的部分多是金属原子阵列，但是调制的部分可能是负离子阵列。调制可能是在原子的位置这方面进行，称为位移调制；也可能是在位点占据这方面进行，例如，化合物 $M(O,F)_2$ 中 O 被 F 所渐渐替代，称为成分调制。在一些更复杂的晶体中，结构的部分调制会诱导出“固定”部分的相应调制。

在调制波长与基本结构的尺度正好相匹配的情形下，公度调制结晶相便可形成。而在调制维数无公度（即不匹配）的情况（通常是母结构基体的单元晶胞较小）下，该相即为非公度调制相。

199

问题和练习

快速测验

1. 非化学计量化合物具有：

(a) 一个不确定的结构；

(b) 一个组成范围；

(c) 一个组分范围。

2. 两个尖晶石型结构氧化物以 $0.25NiAl_2O_4$ ∶ $0.75MgFe_2O_4$ 的比例被加热，所得固溶体的化学式为：

(a) $Ni_{0.75}Mg_{0.25}Al_{0.5}Fe_{1.5}O_4$；

(b) $Ni_{0.75}Mg_{0.25}Al_{0.25}Fe_{1.75}O_4$；

(c) $Ni_{0.25}Mg_{0.75}Al_{0.5}Fe_{1.5}O_4$。

3. 一个非化学计量离子键硫化物有化学式 $M_{1-x}S$。那么这种材料可能会含有：

(a) 过剩的电子；

(b) 空穴；

(c) 两者都没有。

4. $0.95NiO+0.05Fe_2O_3$ 反应形成氯化钠型结构的固溶体。额外的材料全部被容纳为填隙原子，那么它的化学式为：

(a) $(Ni,Fe)_{1.05}O_{1.10}$；

(b) $(Ni,Fe)_{0.955}O$；

(c) $(Ni,Fe)O_{1.048}$。

5. 由加热 CaF_2 和 LaF_3 制备的负离子过剩萤石型结构的非化学计量相含有：

(a) F^- 填隙原子；

(b) Ca^{2+} 填隙原子；

(c) La^{3+} 填隙原子。

6. $A_2B_2O_5$ 钙铁石结构的化合物在高温会无序化并形成什么类型的结构：

(a) 萤石型；

(b) 氯化钠型；

(c) 钙钛矿型。

7. 成分由化学式 W_nO_{3n-2} 表示的相家族被称为是：

(a) 同质的；

(b) 异质的；

(c) 同调的。

8. 某种固体是通过加热按 1∶1 混合的 $SrTiO_3$ 和 $Sr_4Nb_4O_{14}$ 的混合物制备的，产物是由化学式 $Sr_n(Nb,Ti)_nO_{3n+2}$ 表达的系列相之一。则这种新材料的 n 值为： **200**

(a) 2.5；

(b) 5；

(c) 10。

9. Ruddleston-Popper 相和 Aurivillius 相都含有结构与下列哪种结构相似的板条：

(a) 钙钛矿；

(b) CdI_2；

(c) 尖晶石。

10. 如果某结构中一组原子的位置是按照波浪形式呈现的，则这种调制可被描述为：

(a) 成分的；

(b) 位移的；

(c) 无公度的。

计算和问题

1. 在 1400℃ 下，非化学计量烧绿石结构的组成相范围从 $Lu_2Ti_2O_7$ 到 $Lu_2Ti_{1.17}O_{5.35}$（图 4.2），是什么点缺陷会造成这种情形？

2. 下表提供了处于 $CaTiO_3$ 与 $La_{2/3}TiO_3$ 之间的固溶体系列中几个成员的晶胞参数。假设在整个组成范围内它们的结构保持不变，试求出：(a) 组成由化学式 $Ca_{0.4}La_{0.4}TiO_3$ 所表达的成分所需要的母相 $CaTiO_3$ 和 $La_{2/3}TiO_3$ 的摩尔比；(b) 估算相应晶胞参数 $a \approx 0.545$ nm，$b \approx 0.545$ nm，$c \approx 0.771$ nm 的相的组成；(c) 估算 $La_{2/3}TiO_3$ 的密度。

$CaTiO_3$ 与 $La_{2/3}TiO_3$ 之间的固溶体系列中几个成员的组分和晶胞参数

成员的组分	晶胞参数/nm		
	a	*b*	*c*
$CaTiO_3$	—	—	—
$Ca_{0.7}La_{0.2}TiO_3$	0.543	0.545	0.769
$Ca_{0.4}La_{0.4}TiO_3$	0.547	0.546	0.771
$Ca_{0.2}La_{0.53}TiO_3$	0.547	0.547	0.775
$La_{2/3}TiO_3$	—	—	—

资料来源：Adapted from data given by Z. Zhang et al., *J. Solid State Chem.*, **180**, 1083—1092(2007)。

201

3. 在高温下，尖晶石 $MgAl_2O_4$ 能接收过量的氧化铝，达到 Al_2O_3 成分大约为 70 mol%(图 4.5)。请问，(a)符合这种尖晶石组成的化学式有哪些？写出下面两种情况下的缺陷形成反应方程式：(b)当过量的 Al 分配到镁和铝两种位置时和(c)当过量的 Al 仅分配到铝位置时。假设在绝缘氧化物中没有电子补偿。

4. 含有 Ba、Ti、Al 和 O 的锰钡矿结构相是用于固定放射性核素而制造的。请回答：(a) 锰钡矿的化学式是什么？(b) 希望用放射性的 K 替代 10%的 Ba，新相的化学式是什么？(c) 希望用放射性的 Sr 替代 35%的 Ba，新的化学式是什么？(d) 希望用放射性的 La 替代 17%的 Ba，新的化学式是什么？

5. 着眼于平行于硫铋铅矿和富硫铋铅矿以及其他相的孪晶相中{113}Bi 平面(参见图 4.26)，确定包含这些相的相似系列物相的化学式。

6. 与 $Ca_2Nb_2O_7$ 相似的钙钛矿相关相是由类钙钛矿状结构的 n 层八面体厚的板条构成，由下述厚度的板条，(a) $n=5$；(b) $(n_1, n_2)=4,4,5$；(c) $(n_1, n_2)=4,5,5$；(d) $(n_1, n_2)=5,6$ 所构成的氧化物的化学式是什么？

7. 硫化钛锶 Sr_xTiS_3 样品被发现有一晶胞，其 TiS_3 链的重复间距 $c_{TiS}=0.30$ nm，Sr 链的重复间距 $c_{Sr}=0.54$ nm(参见图 4.38)。并且，5.5 个 Sr 单元与 10 个 TiS_3 相匹配。请问：(a)组成和(b)晶胞参数大约为多少？(c)又制备另一组成为 $Sr_{1.12}TiS_3$ 的试样，新的晶胞参数 c 大约为多少？

8. CaF_2-UF_4 的相图显示，在 1000℃下，CaF_2(萤石)结构可以吸收 UF_4 到达一有限的组成 58(CaF_2)：42(UF_4)(质量分数之比)。请问，当(a) 萤石母结构的金属晶格如同在 CaF_2 中一样完美和(b) 萤石母结构的氟晶格如同在 CaF_2 中一样完

美时，该组成的化学式分别是什么？

9. 重要的固体电解质相 β-Al_2O_3的组成范围从 $NaAl_5O_8$到 $NaAl_{11}O_{17}$(参见第6.6节)。假设 $NaAl_{11}O_{17}$ 的化学式与结构是理想的，请问：当(a) 铝的晶格结构与 $NaAl_{11}O_{17}$中铝的相同和(b) 氧的晶格结构与 $NaAl_{11}O_{17}$中的氧的相同时，限定的 $NaAl_5O_8$分别呈现什么化学式与点缺陷？

10. 氮化钛 TiN 具有氯化钠型结构，并且其组成范围从 0.5% Ti∶0.5% N 到 0.72% Ti∶0.28% N(原子摩尔分数之比)。请问：当(a) N 呈完美晶格和(b) Ti 呈完美晶格时，在有限的富钛材料中分别会呈现什么化学式与点缺陷？事实上，我们相信在钛和氮的亚晶格中同时存在有空位但没有填隙原子。(c) 推出表示完美 TiN 的理论密度与两者都有空位的 Ti_pN_r理论密度之比的公式，其中，TiN 的测量密度为 5100 kg·m^{-3}，理论密度为 5370 kg·m^{-3}。(d) 这个相的真实的化学式是什么？ **202**

扩 展 阅 读

本章的主题内容基本上涵盖了晶体学方面的文献数据，下面列出一些有用的数据源。

借由三维计算机成像可以对晶体结构清楚地观察，既可以"旋转"又可以从任何"方向"观察。可以显示晶体结构的程序，及可以在 the EPSRC's Chemical Database Service at Daresbury 下载。网址是 http://cds.dl.ac.uk/cds. 亦见：

D. A. Fletcher, R. F. McMeeking, and D. Parkin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **36**, 746—749 (1996).

总体性论述的书籍见：

B. G. Hyde and S. Andersson, *Inorganic of Crystal Structures*, Wiley-Interscience, New York, 1989

M. O' Keeffe and B. G. Hyde, *Crystal Structures*, *I. Patterns and Symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1996.

A. F Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1984.

与本章相关的参考文献(包括矿物学转化)：

A. Putnis, *Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1992.

关于调制和模块结构见：

A. Baronet, Polytypism and Stacking Disorder, in *Reviews in Mineralogy*, Vol.

27, P. R. Busek, Ed., Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1992, Chapter 7.

G. Ferraris, Mineral and Inorganic Crystals, in *Fundamentals of Crystallography*, 2nd ed., C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, Eds., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2002, Chapter 7.

G. Ferraris, E. Mackovicky, and S. Merlino, *Crystallography of Modular Materials*, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography No. 15, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2004.

C. Giacovazzo, Chapter 4, Beyond Ideal Crystals, in *Fundamentals of Crystallography*, 2nd ed., C. Giacovazzo, H. L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti, and M. Catti, Eds., Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2002.

T. Janssen and A. Janner, Incommensurabilty in Crystals, *Adv. Phys.*, **36**, 519—624 (1987).

203 E. Makovicky and B. G. Hyde, Incommensurate, Two-Layer Structures with Complex Crystal Chemistry: Minerals and Related Synthetics, *Mat. Sci. Forum*, **100&101**, 1—100 (1992).

S. van Smaalen, Incommensurate Crystal Structures, *Crystal. Rev.*, **4**, 79—202 (1995).

D. R. Veblen, Electron Microscopy Applied to Nonstoichiometry, Polysomatism and Replacement Reactions in Minerals, in *Reviews in Mineralogy*, Vol. 27, P. R. Busek, Ed., Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1992, Chapter 6.

D. R. Veblen, Polysomatism and Polysomatic Series: A Review and Applications, *Am. Mineral.*, **76**, 801—826 (1991).

G. A. Wiegers, Misfit Layer Compounds: Structures and Physical Properties, *Prog. Solid State Chem.*, **24**, 1—139 (1996).

R. L. Withers, S. Schmid, and L. G. Thompson, Compositionally and/or Displacively Flexible Systems and Their Underlying Crystal Chemistry, *Prog. Solid State Chem.*, **26**, 1—96 (1998).

关于组成接近 FeO 相的参考文献：

H. Fjellvåg, H. Grϕnvold, S. stϕlen, and Bjϕrn Hauback, *J. Solid State Chem.*, **124**, 52—57 (1992).

M. J. Radler, J. B. Cohen, and J. B. Faber, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 217—228 (1990).

关于氧化钙稳定氧化锆的参考文献：

R. Devanathan, W. J. Weber, S. C. Singhal, and J. D. Gale, *Solid State Ionics*, **177**, 1251—1258 (2006).

T. R. Welberry, R. L. Withers, J. G. Thompson, and R. D. Butler, *J. Solid State Chem.*, **100**, 71—89 (1992).

关于负离子过剩萤石型结构的参考文献：

D. J. M. Bevan, I. E. Grey, and B. T. M. Willis, (β-U_4O_{9-y}), *J. Solid State Chem.*, **61**, 1—7 (1986).

J. P. Laval, C. Depierefixe, B. Frit, and G. Roult, ($Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$: $0 < x < 0.18$), *J. Solid State Chem.*, **54**, 260—276 (1984).

C. Rocanière, J. P. Laval, P. Dehaudt, B. Gaudreau, A. Chotard, and E. Suard, ($(U_{0.9}Ce_{0.1})_4O_{9-\delta}$), *J. Solid State Chem.*, **177**, 1758—1767 (2004).

K. Wurst, E. Schweda, D. J. M. Bevan, C. Mohyla, K. S. Wallwork, and M. Hofmann, ($Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$), *Solid State Sci.*, **5**, 1491—1497 (2003).

关于 L-Ta_2O_5 作为被调制结构的描述见：

S. Schmid, J. G. Thompson, A. D. Rae, B. D. Butler, and R. L. Withers, *Acta Crystallogr.*, **B51**, 698 (1995); A. D. Rae, S. Schmid, J. G. Thompson, and R. Withers, *Acta Crystallogr.*, **B51**, 709 (1995).

S. Schmid, R. L. Withers, and J. G. Thompson, *J. Solid State Chem.*, **99**, 226 (1992).

关于 Sr_xTiS_3 作为被调制结构的描述见：

O. Gourdon. V. Petricek, and M. Evain, *Acta Crystallogr.*, **B56**, 409—418 (2000).

M. Saeki, M. Ohta, K. Kurashima, and M. Onoda, *Mat. Res. Bull.*, **37**, 1519—1529 (2002).

第5章　缺陷和扩散

205

✦什么是体扩散？

✦缺陷如何影响固体中的扩散？

✦温度如何影响固体中的扩散？

5.1　扩　散

所谓扩散是对原子、离子或分子通过周围介质流动方式的一种描述。例如，当两种不同的原子类型（它们可以是不同的元素或是同种元素而仅仅是不同的同位素）沿着一二维界面混合时，扩散使两者平缓地混合，并且使原本清晰的界面变得模糊（图5.1）。显而易见，当考虑固体与其他固体、液体或气体反应时，扩散将成为一个重要的因素。

在确定的温度及所经过的给定时间内，通过测量扩散物质在距扩散起点不同距离处的浓度就可以定量地对扩散进行描述。因此，原始实验数据应包含浓度与距离关系的数值。扩散的程度通过一个扩散系数来表达，而扩散系数是根据这些浓度与距离关系的数值，通过求解两个扩散方程而得出的。对于沿着 x 的一维扩散，扩散方程是描述扩散的Fick（菲克）第一扩散定律：

$$J = -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{5.1}$$

比较常见的扩散方程是描述扩散的Fick第二扩散定律：

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = D\frac{\mathrm{d}^2 c}{\mathrm{d}x^2} \tag{5.2}$$

206

在这两个方程中，J 是扩散物质的通量：单位面积、单位时间内通过物质的量，即每秒、每平方米通过的原子数（克数或摩尔数）；c 是经过时间 t（单位为 s）后，x（单位为 m）处扩散物质的浓度：单位体积物质的量，即每立方米的原子数（克数或摩尔数）；D 是扩散系数或称扩散率，单位[1]为 $\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$。

207

在讨论固体中的扩散时，有两点是必须优先考虑的：扩散所穿过的基体的结

---

[1] 扩散系数表示单位梯度下的通量，它的单位在较早期的文献中多以 $\mathrm{cm^2 \cdot s^{-1}}$ 给出，为转化成 $\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$，要乘以 10^{-4}，即 $D(\mathrm{cm^2 \cdot s^{-1}}) \times 10^{-4} \rightarrow D(\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}})$。

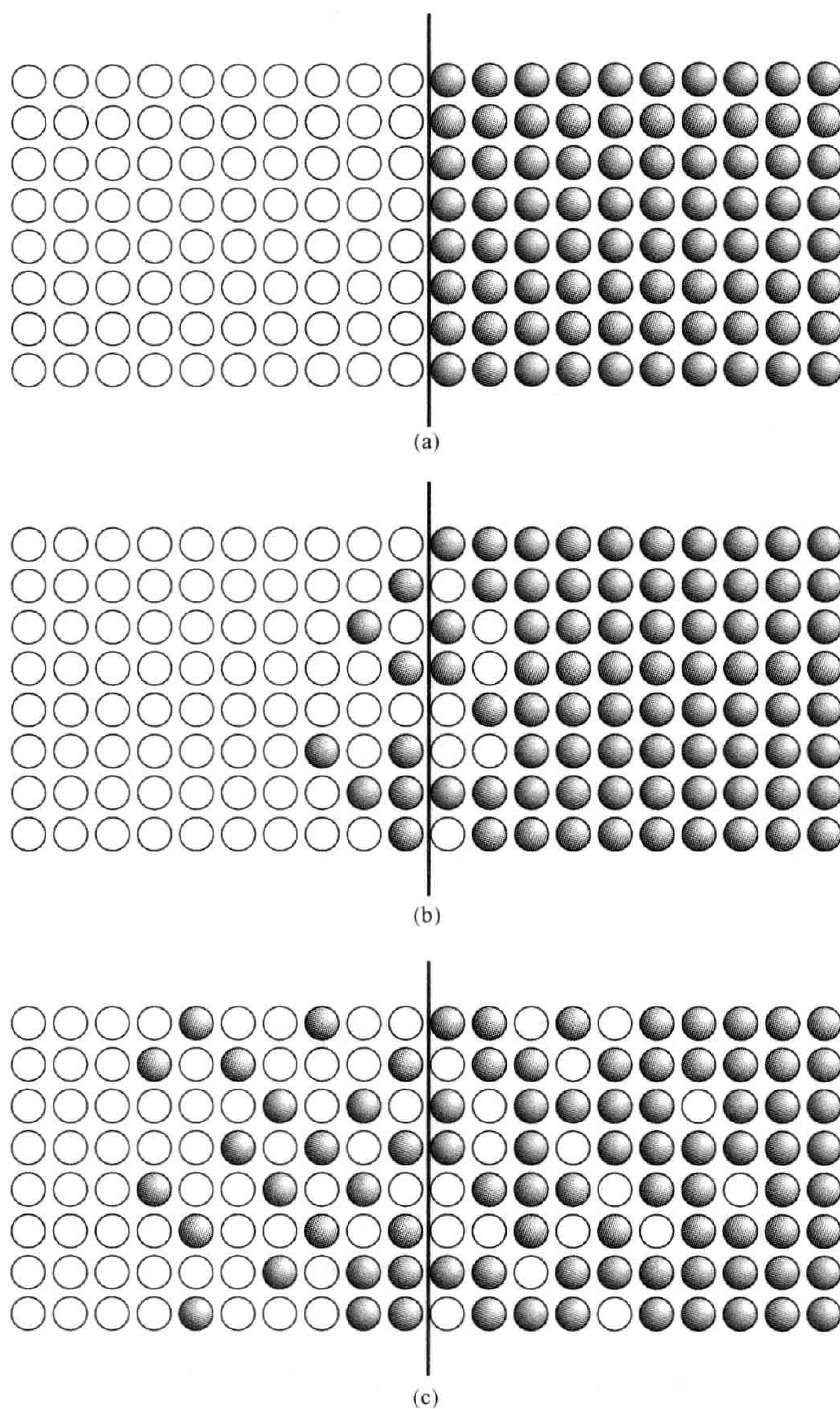


图 5.1　原子通过交界面的扩散
(a) 最初的结构；(b)和(c) 两种原子交互扩散导致交界面逐渐模糊。

构和存在的缺陷。在一般的晶态固体中，所存在的缺陷会影响扩散，倘若主要缺陷的种类改变了，扩散速率将会明显地发生变化。发生这种情形的原因，是由于扩散本身是原子从一个稳定位置，经由某种较不稳定的位置或瓶颈，移向另一个稳定位置的移动过程。固体中任何由于缺陷造成的失序都会让这个过程更加容易。

通过固体体内的移动称为体积的、晶格的或体相的扩散。在气体或液体中，体积扩散在各个方向通常是一样的，因此称这样的材料为各向同性的。这种性质同样出现在非晶态或玻璃固体以及立方晶体中。在所有其他晶体中，块体扩散的速率决定于扩散方向，从而是各向异性的。而穿过完美单晶的块体扩散是由点缺陷控制的，这些起作用的点缺陷包括杂质缺陷和本征缺陷。

材料中沿着二维和三维缺陷的扩散比体相扩散要快得多，特别是在较低的温度下。这个过程被称为短路扩散。对短路扩散起着重要作用的主要缺陷是位错和晶界。位错可以想象成螺旋穿过晶体的管状的失序结构，而沿着位错芯部的扩散有时也称为位错管扩散。晶体中小角度晶界是由位错阵列组成，而沿着这些位错的扩散将造成比块体高效的原子传输。晶界通常位于多晶固体中晶粒与晶粒之间的区域，而利用这些晶粒表面的扩散称作晶界扩散。发生在外表面的扩散，即表面扩散，同样也很重要，它在很多化学反应中扮演了重要的角色，这在非均质催化剂中可以明显注意到。

本章中，为节省篇幅，我们只讨论固体中扩散与缺陷之间的关系。而且，在某一固定温度下，扩散系数将被当作常量看待，同时，注意力集中于固体中原子和离子的移动，而非同样重要的气体或液体通过固体的扩散。对于扩散本身的讨论，大量文献中的扩散经典理论和扩散系数并非常数时的扩散参见本章最后的扩展阅读。

5.2　固体中的扩散

通过对扩散过程的检测——追踪示踪剂在固体中的移动情形，就可以得到示踪剂的扩散系数，记作 D^*，此时的示踪剂是构成晶体的组分之一，而当示踪剂是杂质或外来原子 A 时，记作 D_A^*。较早期的研究广泛利用了放射性同位素作为示踪剂，因为扩散过程可以根据检测示踪剂的放射性在固体内的穿透深度来追踪。其他方法诸如二次离子质谱法(SIMS)，它对于检测非放射性物质的同位素浓度的变化成为可能。在透明的材料中，有色离子可以被用作示踪剂，而在生物系统中，荧光提供了一个有效的方式来追踪扩散过程。

208

经典的探索固体中扩散范围及程度的方式是在仔细抛光的晶体表面覆上一示踪剂的薄层，接着再在这个薄层上覆上另一表面仔细抛光的晶体薄片，以此组成一扩散偶(图 5.2a)。接着，在一适当温度下加热此样本几个小时，在这段时间中示踪剂会往晶体材料中移动(图 5.2b)。这几个过程同时发生。示踪剂会从原始层中扩散进入晶体体相，到达晶界和位错，甚至还可以经由晶界和位错从侧边进入晶体体相内。实验过后，试样被小心地平行于抛光平滑面切成片状，并且检测每一片的

总示踪剂浓度，以此作出浓度-穿透深度的图像。该分布图称作扩散轮廓图(diffusion profile)、穿透剖面图(penetration profile)或浓度分布曲线(concentration profile)。由上述方法得到的结果示于图5.3中。

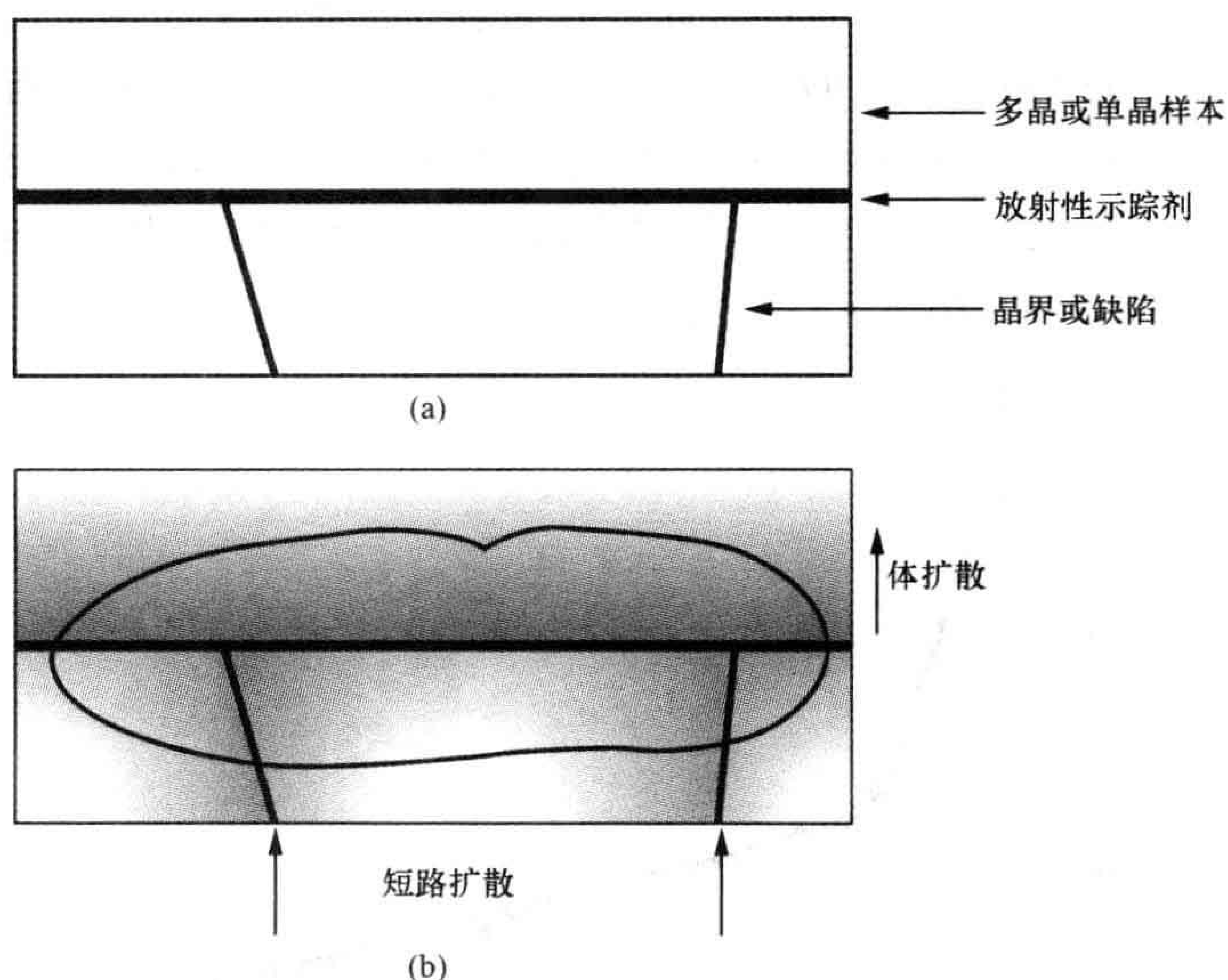


图5.2 由两部分晶体和将二者分开的放射性材料所组成的扩散偶

(a) 初态；(b) 加热后状态。短路扩散沿着向下扩展的缺陷发生，而进入体相的扩散或发生于表面，或发生于扩展缺陷的侧面。

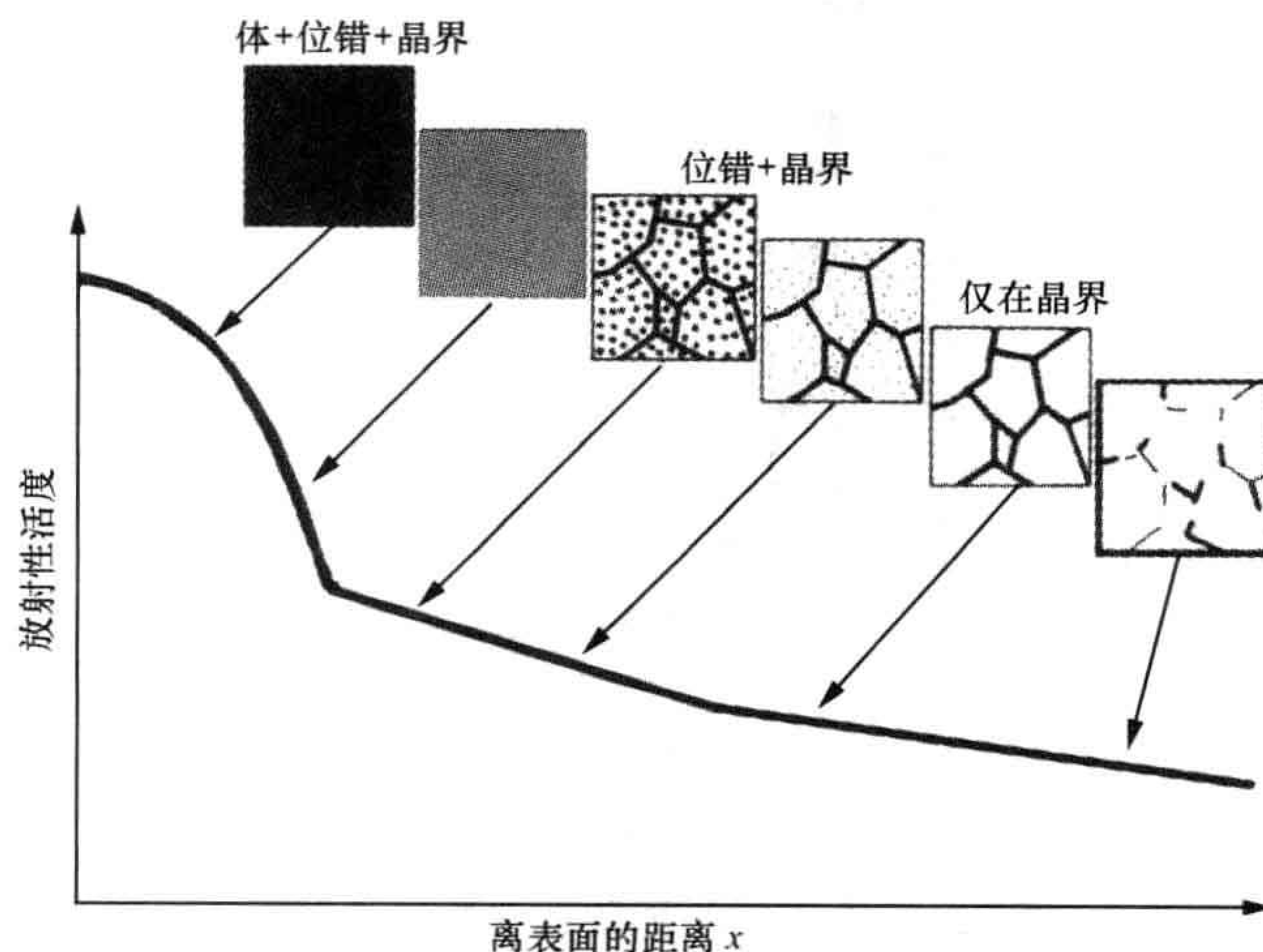


图5.3 图像所示为多晶固体中体相、晶界和位错扩散的浓度剖面图

曲线的开始部分为钟形，而由短路扩散造成的曲线构成线性线段。插图所示为试样中示踪剂的分布。

多晶材料扩散的典型浓度分布曲线可以分为三段。在接近原始表面部位，示踪剂的分布呈现体扩散的性质，并在图像中呈现典型的钟形。平均示踪剂的浓度很高，以至于无法从周围的晶体基体中区分出扩展的缺陷。但是，随着切片的进行，平均示踪剂浓度将会下降，且扩展缺陷开始显现出比周围晶体更高的示踪剂浓度水平，位错以点，而晶界以线的形式呈现。在此区域，浓度-距离分布曲线将呈线性，并且与沿着位错和晶界的短路扩散相关。斜率最大的线段是由位错和晶界双方造成，斜率较小的线段是由扩散系数最大的晶界造成。实际上，要相互区分这两个区域并不总是容易的(图 5.4)。

209

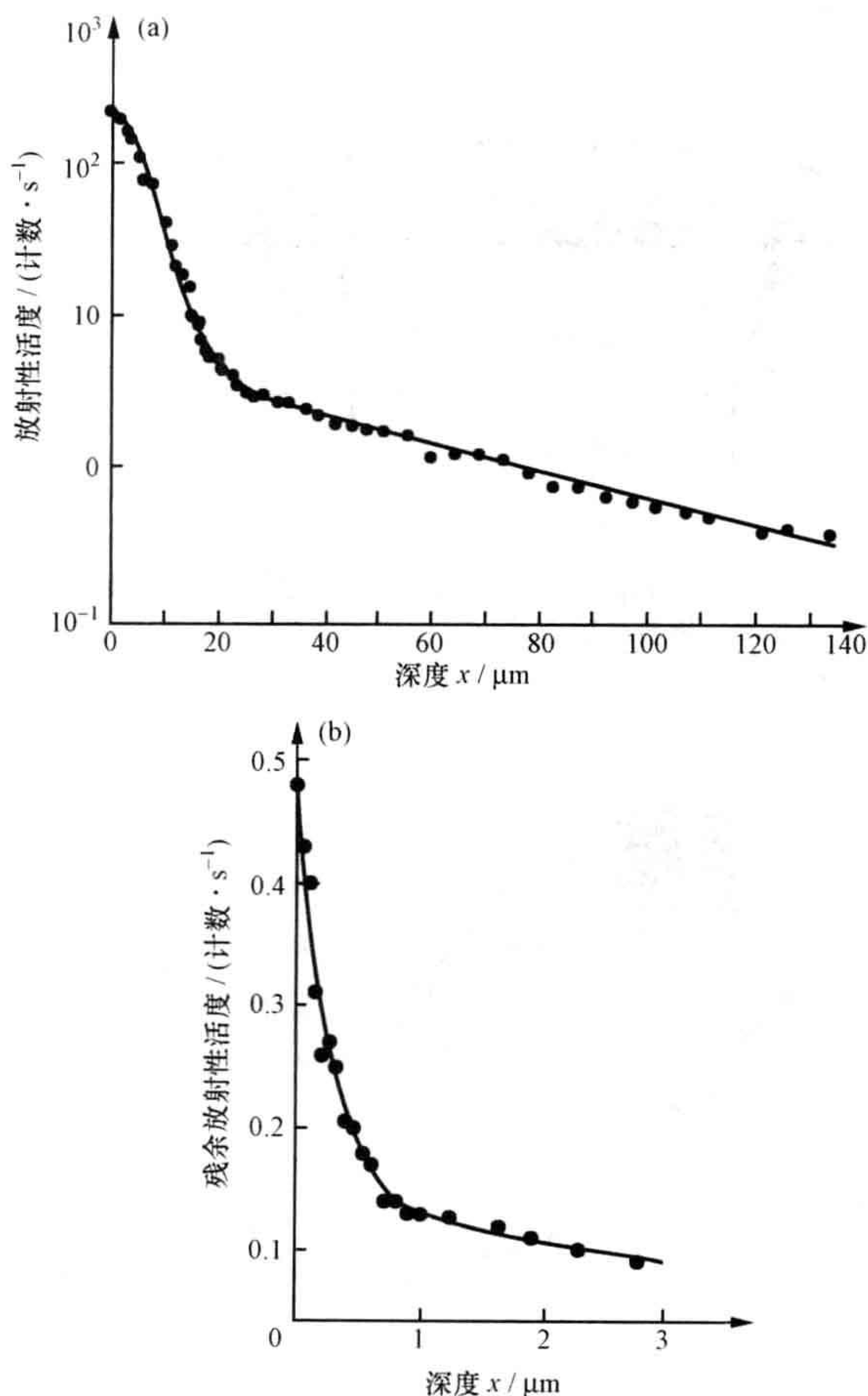


图 5.4　表示短路扩散的实验穿透剖面

(a) 在 953℃，放射性[63] Ni 进入多晶 CoO 的扩散。短路扩散与晶界相关[重绘自 K. Kowalski, Thesis, University of Nancy,(1994)]。(b) 在 1610℃，放射性[26] Al 进入单晶 α-Al_2O_3(刚玉)的扩散。短路扩散与沿着小角晶界排列的位错有关[重绘自 M. Le Gall, B. Lesage, and J. Bernardini, *Philos. Mag.* A, **70**, 761—773(1994)]。

得益于半导体器件制程中发展的技巧，许多探讨相关材料的单晶中扩散的有效方法已经被发明。硅中同位素的自扩散提供了一个很好的实例。硅有三种天然的同位素，它们分别是占 92.2%的^{28}Si、占 4.7%的^{29}Si 和占 3.1%的^{30}Si。由此可以生长一个单晶，该单晶是一系列的天然硅层组成，层间被基本上不含^{29}Si 与^{30}Si 的层所隔开，即构成一个“超晶格”，并且检测每一同位素的浓度分布曲线，以获得这些组分的扩散系数。通过在表面涂敷杂质，如 As，将可以获得同时发生的自扩散与杂质扩散的曲线图。若针对 AsSb 的类似的超晶格进行检测，而使用同位素^{69}Ga，^{71}Ga，^{121}Sb，^{123}Sb，则会发现 Ga 同位素的扩散速率极快，其过程对应钟形浓度分布曲线，而 Sb 在 700℃时则无显著扩散（参见扩展阅读）。

为了评价体扩散系数，可以利用式（5.1）或式（5.2），但必须从总的浓度分布曲线中扣除短路扩散造成的影响。理想的情况是，由体扩散造成的浓度分布会取钟形曲线，而随着扩散时间延续，曲线渐趋平缓（图 5.5）。适用于图 5.2 所示的扩散偶实验布置的体扩散的扩散方程，即 Fick 第二扩散定律（式（5.2））的解为 **210** **211**

$$c_x = \left[\frac{c_0}{2(\pi D^* t)^{1/2}}\right]\exp\left(\frac{-x^2}{4D^* t}\right) \tag{5.3}$$

在未覆盖表面涂层的实验条件下，对应的扩散方程的解如下： **212**

$$c_x = \left[\frac{c_0}{(\pi D^* t)^{1/2}}\right]\exp\left(\frac{-x^2}{4D^* t}\right) \tag{5.4}$$

式中，c_x是距原始表面 x、经过时间 t 后的扩散物浓度；D^* 是扩散系数；c_0是起始表面浓度，通常以 $mol \cdot m^{-2}$ 为单位来测量。这些解假定，示踪剂的扩散系数 D^* 是一个常数，而且采用的起始薄层的厚度远小于$(D^* t)^{1/2}$。示踪剂的扩散系数 D^* 的值可以通过对上式两边取对数获得，即

$$\ln c_x = 常数 - \left(\frac{x^2}{4D^* t}\right)$$

$\ln c_x$-x^2 曲线的斜率将为$[-1/(4D^* t)]$（亦见补充材料 S5）。通过对该斜率的测量可以得出在扩散偶被加热温度下示踪剂的扩散系数的值。

借由放射性示踪剂的数据，另一种评价扩散系数的方法是，在每一薄层被移除后，利用“开放三明治”几何，测量试样中总的放射性。这种方法，也称为 Gruzin 法，它与式（5.4）的积分是等价的，它给出了由图 5.5 所示钟形曲线一半下方所含面积的估计值。这项技术避免了仔细切割造成的麻烦，因为每一切片中被移除的材料的量可以通过测量重量给出。但这种方法也有一个缺点，残留的放射性的测量将依赖于放射性辐射类型和被研究固体的吸收特性。对于弱（难以）吸收的辐射，如来自像^{26}Al 和^{65}Zn 同位素的 γ 射线光子，其来自“开放三明治”实验中薄表面层的残留放射性可由下式表示：

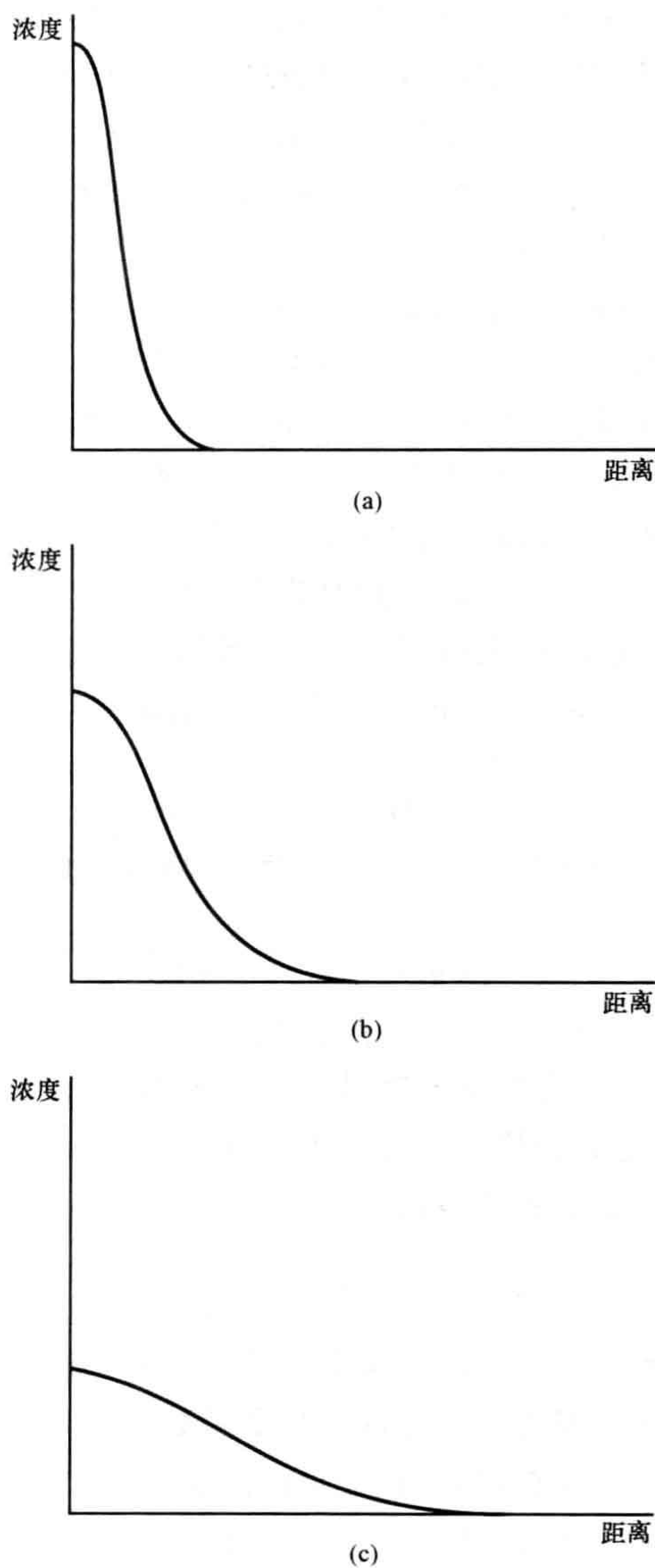


图 5.5 体扩散典型的穿透剖面

(a)、(b)和(c)分别表示逐渐增加加热时间所对应的情况。

$$A_r = A_r(0)\mathrm{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{(D^* t)}}\right]$$

式中，A_r表示在试样有 x 的量被移除后的残留放射性，$A_r(0)$是切割前的初始放射性，D^* 是体相示踪剂的扩散系数，t 是加热时间，erfc[y]是余误差函数(参见补充材料 S5)。

很多对扩散研究的目的是要在测量得到的扩散系数与扩散机理间建立联系。基于此目的，便产生了原子跳动模型。从该模型能够精准地推出扩散系数并且在很广的温度范围内描述浓度的分布。这一目标在半导体研究中是最明确不过的，因为在半导体研究领域，扩散是制作器件材料的重要一步。这些研究已经被这样的事实所促进，半导体总的来说是可获得完美的单晶，并且从某些程度来说，很多文献中发现的扩散模型已经被假定作为对一些材料内的扩散的解释。本章下面的部分将讨论针对扩散的各种模型。 213

5.3 晶体中的随机行走扩散

针对原子通过固体体相发生的扩散，最简单和基本的模型是假定原子借由一系列随机的跳跃来移动，这是基于这一事实：原子时时刻刻由于热运动而相互撞击。移动的路径被称作随机行走[也称作醉汉步(drunkard's walk)，醉步蹒跚]。任何扩散都在这种环境下发生，这从直觉上讲是令人惊讶的，因为直观地，一个原子通过随机跳动，一个方向的运动距离应该与其相反方向的距离相抵消，因此，总的位移似乎应该平均为零。然而，事实并非如此，而且这种模型的扩散系数可以被定义(参见补充材料 S5)。

例如，设想一个包含 N 个示踪原子的平面层为起点，并假设每个原子从界面通过随机行走在垂直于界面的方向发生扩散，这实际上是一种一维扩散。每一次跳跃，向左或向右的概率相等，均为 0.5。随机行走模型引出了如下结果：

$$\langle x^2 \rangle = na^2 = \Gamma t a^2 \tag{5.5}$$

式中，$\langle x^2 \rangle$是 N 个扩散原子在 t 时间内各自在 n 次随机跳动后所到达的距离平方的平均值；每次跳动的距离都是 a；Γ 是一个原子跳动到下一个位置的频率(参见补充材料 S5)。

令人惊讶的结果是，净原子位移竟然会仅仅因为随机行走而发生。用式(5.5)去定义扩散系数便是可行的。为了与 Fick 第一扩散定律一致，选定的关系如下：

$$\langle x^2 \rangle = 2D_r t \tag{5.6}$$

式中，D_r是随机行走扩散系数。这一关系称为爱因斯坦(或 Einstein-Smoluchowski)扩散方程。扩散常数 D_r通常等于自扩散系数 D_{self}，后者描述了无浓度梯度条件下原子在晶体内的扩散，在某些情况下当浓度梯度很小时，也等于示踪剂的扩散系数(参见第 5.5 和 5.6 节)。

式(5.6)中的系数 2 源于随机行走的一维本性，因此，是扩散过程的几何学结果。当随机行走扩散发生在二维表面时，有 214

$$\langle x^2 \rangle = 4D_r t$$

而对于三维晶体中随机行走扩散，则满足

$$\langle x^2 \rangle = 6D_r t$$

随机行走扩散模型还可以应用于推导穿透曲线的形状。一条描述每个原子（假定原子数 N 很大）最终到达的位置的曲线可以近似为一个连续函数，即高斯分布或者正态分布函数[①]，它有如下形式：

$$N(x) = \frac{2N}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_r t}\right)$$

式中，函数 $N(x)$ 是到达位置 x 的原子个数；N 是参与随机行走的原子总数；n 是跳动的步数；D_r 是随机行走扩散系数；t 是实验时间（图 5.6a）。这条曲线的钟罩形轮廓与体扩散的浓度轮廓相匹配，但是没能解释短路扩散的线性轮廓。

正态分布的统计学可以用来提供更多关于随机行走扩散的信息。正态分布曲线下的面积代表概率。在本例中，任何一个特定的原子在扩散起点到 $\pm\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \pm\sqrt{2D_r t}$ 这一距离范围内被发现的概率约为 68%（图 5.6b）。任何一个特定原子扩散得更远的概率是全部曲线下面积减去阴影区域的面积，其概率约为 32%。原子扩散到比 $\pm 2\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \pm 2\sqrt{2D_r t}$ 更远的概率等于 5%。

在扩散实验中，对原子或离子在固体中会扩散的距离有个估计具有相当大的实际重要性。对于一个发生显著扩散深度的近似估计由穿透深度 x_p 给出，该深度表征的是在扩散发生 t 时间后示踪剂浓度发生可测变化的深度。一个合理的估计值由原子扩散位移的均方根 $\pm\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ 给出，因此一维穿透深度可以表示为

215

$$x_p \approx \sqrt{(2Dt)}$$

216

式中，D 是近似的扩散系数；t 是扩散过程的时间。这种选择有一定的任意性，有时穿透深度被定义为

$$x_p \approx 2\sqrt{(2Dt)}$$

或者定义为扩散长度或扩散距离 L，L 可表示为

$$L \approx \sqrt{(Dt)}$$

5.4　扩散机制

5.4.1　空位扩散

当随机行走模型被推广用于考虑实际固体结构时，晶体中的扩散取决于点缺

① 正态分布通常计作 $P(x) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma)\exp[-(x-\mu)^2/2\sigma^2]$，式中 μ 是平均值，σ 是分布的标准偏差，由于整体是归一的，因此曲线下的面积等于 1.0。

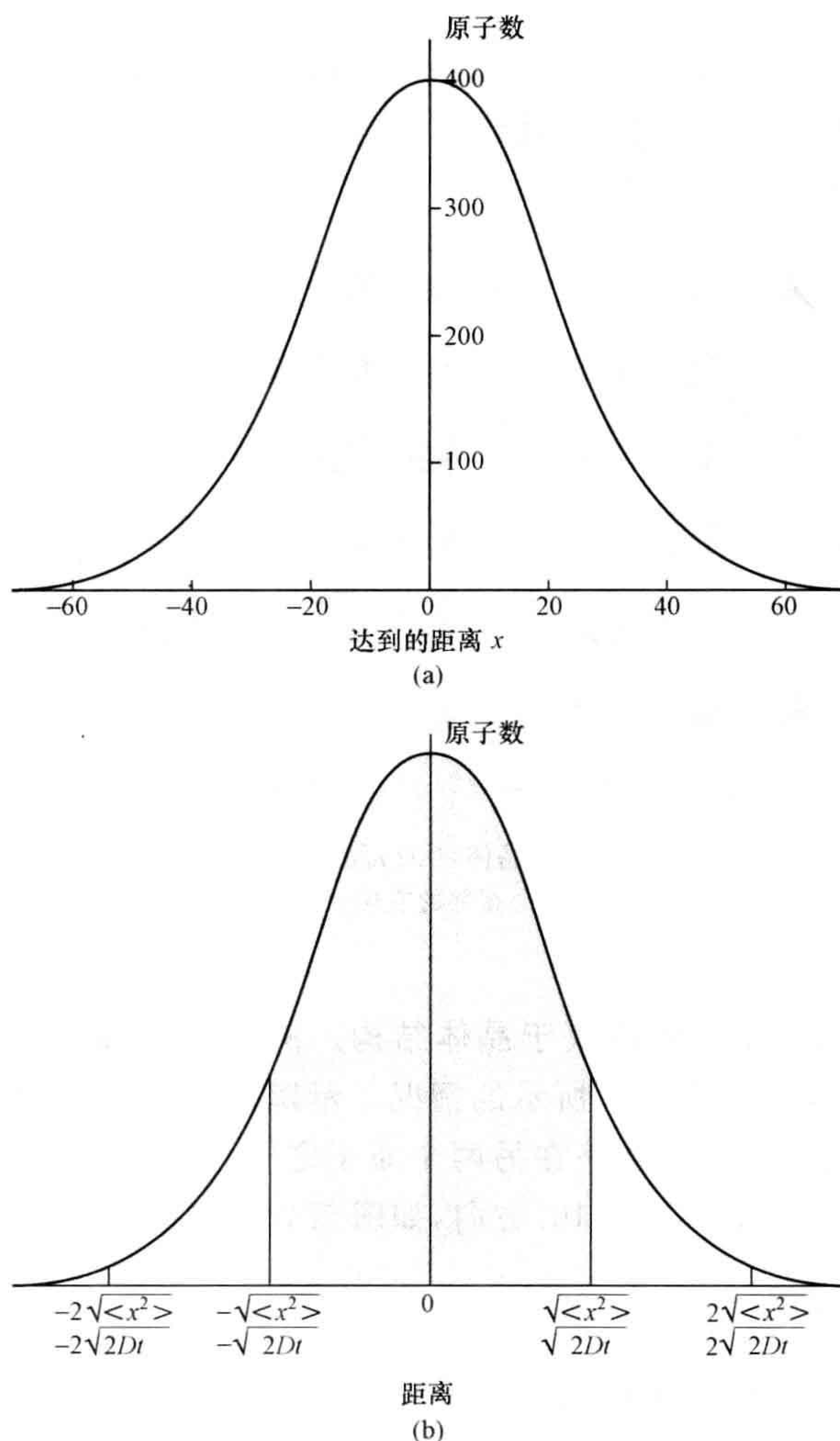


图 5.6

(a) 由 10000 个原子每个发生 400 步的一维随机行走之后，所达到的最终位置的光滑分布。分布的平均值是零，而峰值等于 $400[2\times 10000/\sqrt{2\pi\times 400}]$。(b) 一维随机行走扩散的概率分布曲线。阴影的面积表示扩散原子在 $\pm\sqrt{\langle x^2\rangle}$ 间隔内被发现的概率为 68%。

陷的存在这一事实变得明朗起来。举一个简单的例子：想象有一个晶体比如像金属，每个原子位置都被占据。在这种晶体中，由其固有性质决定，从一个正常被占据的位置向另一个位置的扩散是不可能发生的，且随机行走完全不会发生。然而，如果存在大量的缺陷，例如空位，扩散便能发生。在这种情况下，原子可以从一个正常位置跳动到相邻的一个空位，并如此逐渐穿过晶体。扩散原子向着空位的运

动对应着空位相反方向的运动(图 5.7)。实际上,在空位扩散发生的时候,关注空位的扩散,就像它们是实际粒子一样,而不去理会原子的运动,这会更方便些。这217种过程因此常被称为空位扩散,并通常被认为是间接扩散。空位扩散看来是大多数纯金属和锗中最常见的扩散机制。

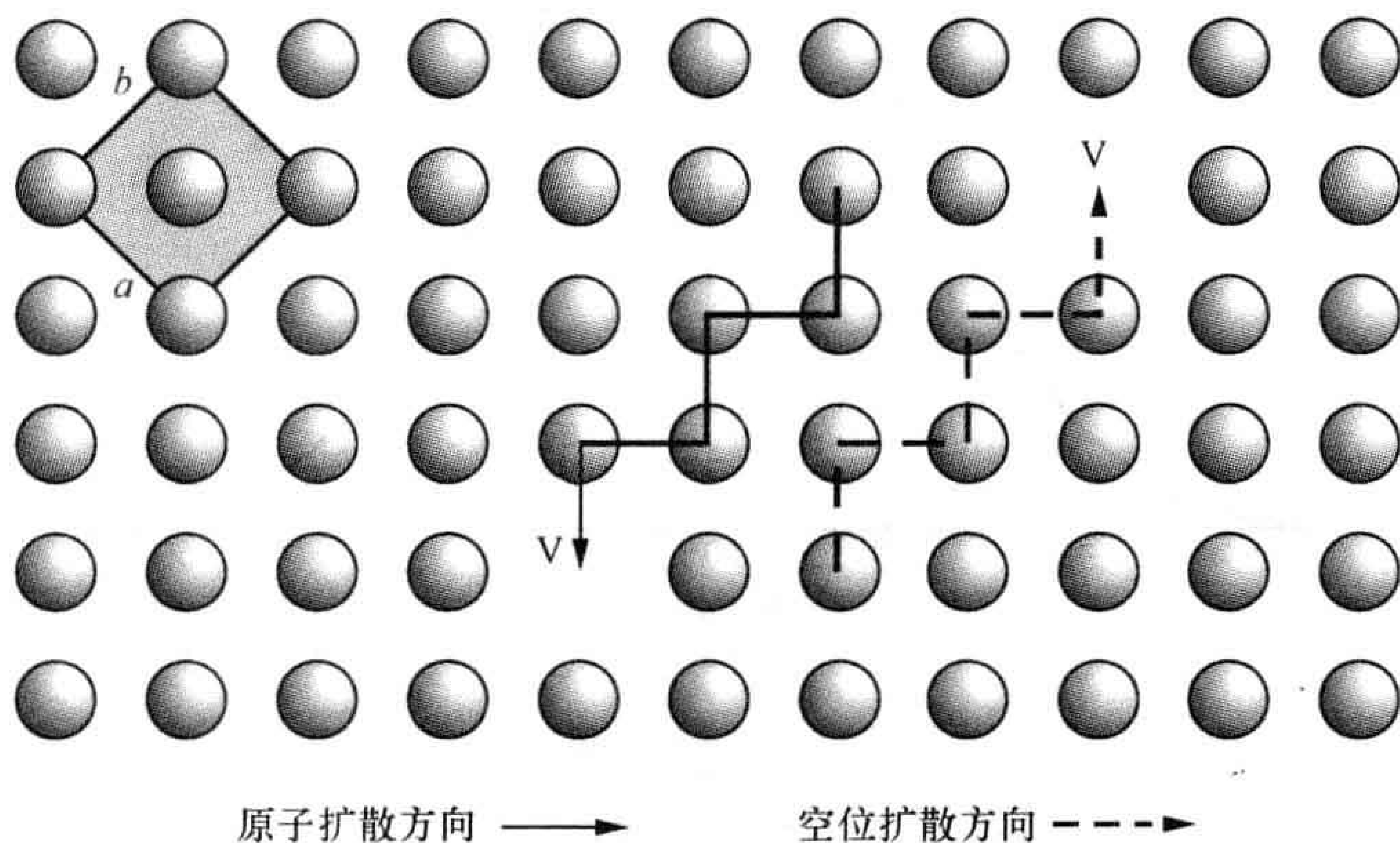


图 5.7 立方晶体(001)晶面的空位扩散

晶胞被打阴影。一个原子可以跳动到一个相邻的空位,但不能跳动到一个被占据的位置。平行于一个轴方向的扩散将取锯齿状(zigzag)的路径。

扩散原子所取的路径将取决于晶体结构。例如,铜等面心立方(fcc)结构的{100}晶面的情况等同于图 5.7 所示的情况。示踪原子沿立方轴进行空位扩散的直接扩散要求移动的原子必须挤在另两个原子之间。而更符合实际的情况是,路径将取双折(dog-leg)形的,沿⟨110⟩方向,如图 5.7 中虚线所示。

5.4.2 间隙扩散

对于间隙——自间隙、杂质或掺杂间隙的情况,有两种机制可以设想。最简单的情况,一个间隙原子可以跳动到另一个间隙位置(图 5.8a)。这称为间隙扩散,有时也被称为直接扩散,以区别空位扩散(间接扩散)。

需要记住,实际的扩散路径要比平面图形所展示的复杂得多。例如,工具钢由引入氮原子和碳原子进行硬化的扩散机制就是间隙扩散。在铁和钨等金属所取的体心立方(bcc)结构中,间隙原子既可以占据金属原子间的八面体间隙位置,也可以占据四面体间隙位置(图 5.8b 和 c)。即使在如此简单的结构中,要想检测间隙原子可发生且可能的扩散路径是一点也不简单的,但可以通过仅研究一个晶胞中各个不同的间隙位置而忽略金属原子来简化这项工作(图 5.8d)。在一个体心立方晶胞中,共有 12 个四面体间隙位置,每个面上有 4 个;6 个八面体间隙位置,分别落在每条棱的中心和每个面的中心。(注意,标出的间隙位置数会比上边提到的多,

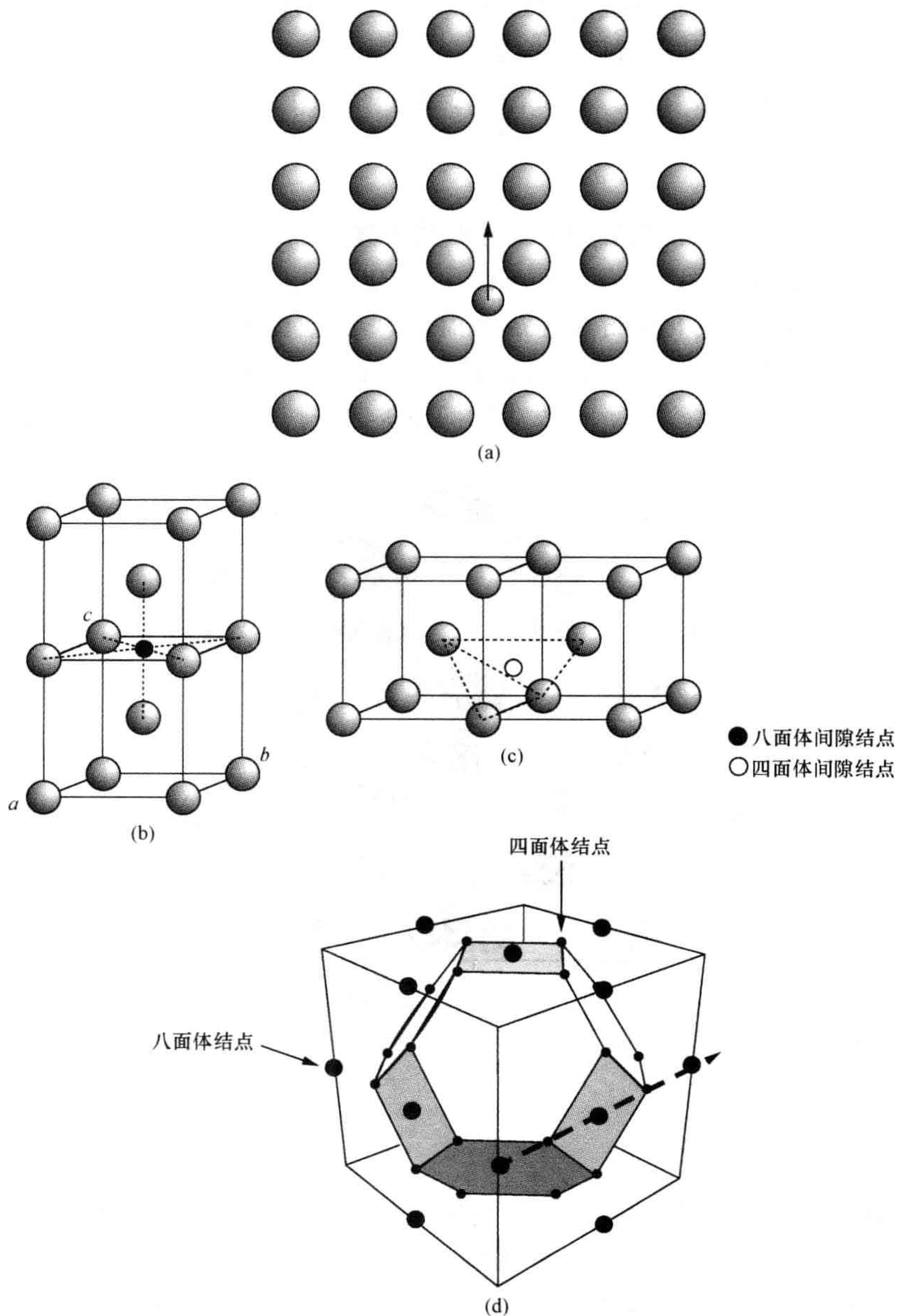


图 5.8 间隙扩散

(a) 涉及晶体中一个间隙原子直接迁移到一个相邻位置的间隙扩散；(b)和(c) 在体心立方结构金属例如铁和钨中的某些八面体间隙位置和四面体间隙位置；(d) 体心立方结构晶胞中总的八面体间隙位置和四面体间隙位置数。通过一系列八面体间隙位置和四面体间隙位置相互间的跳动，路径平行于晶胞周边的扩散可以发生。

这是由于相邻晶胞会共享某些间隙位置。例如,一个晶胞总共会画出24个四面体间隙位置)。四面体间隙位置间的扩散路径就构成了截断八面体的棱。借由这样一个图示便可以确定所有的扩散路径。作为一个例子,平行于立方轴的扩散是可能的,只要扩散的间隙跳动发生在如图5.8d中虚线所示的不同八面体-四面体位置间即可。

一个很著名的间隙扩散的例子是硅单晶中硅原子的自扩散。硅的自扩散由于在半导体器件制作工艺中关键的重要性,一直以来被广泛地研究。每个硅原子与其他四个原子被强力的化学键相连成四面体形,且空位扩散似乎应沿着把这些原子位置连接成网络的轮廓发生。然而实际情况是,这些网络沿着〈110〉方向会形成大的沟道(图5.9),沿着这些沟道发生的间隙扩散是较低能量(优先)的选择。

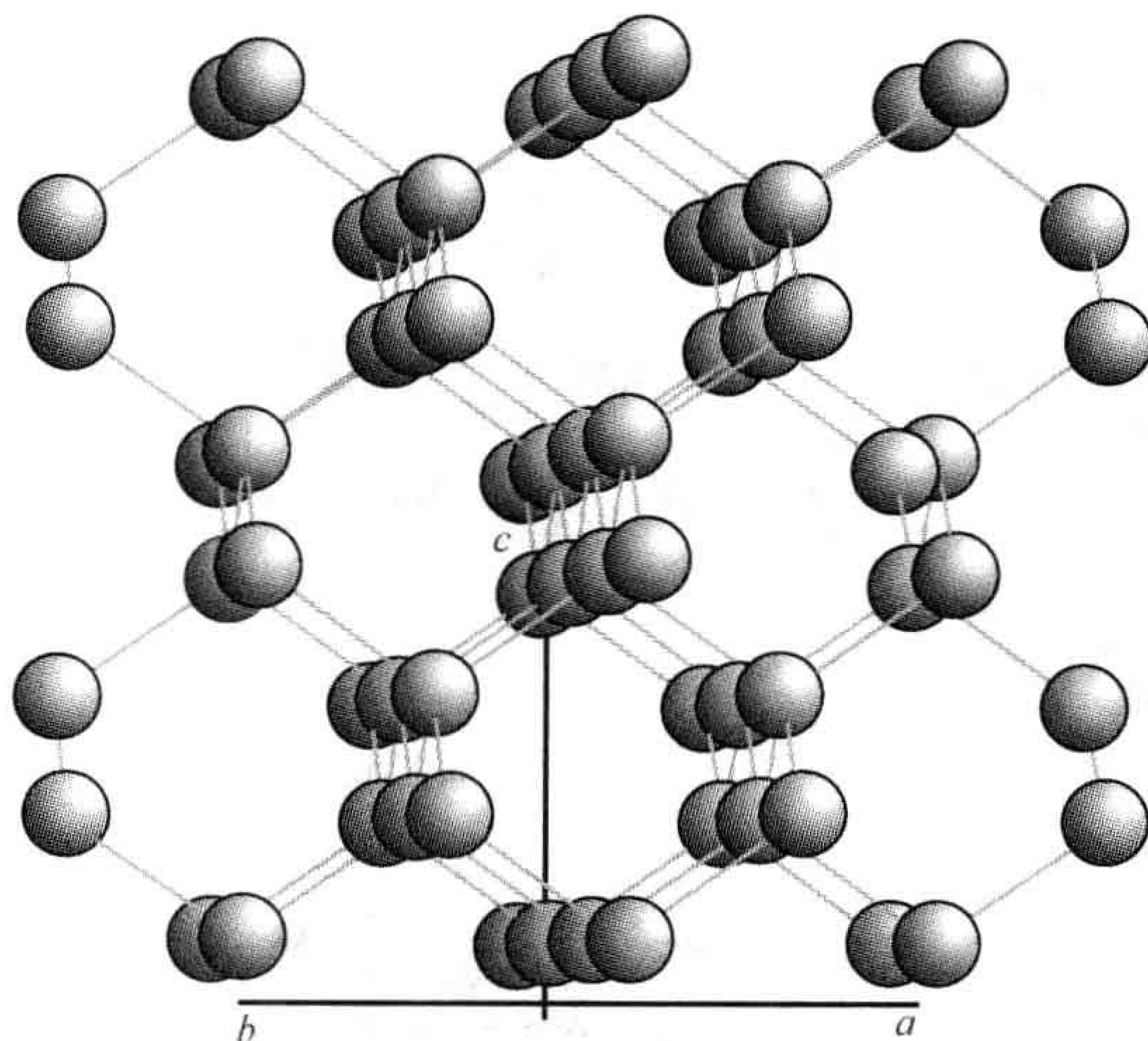


图5.9 沿[110]方向看Si的结构

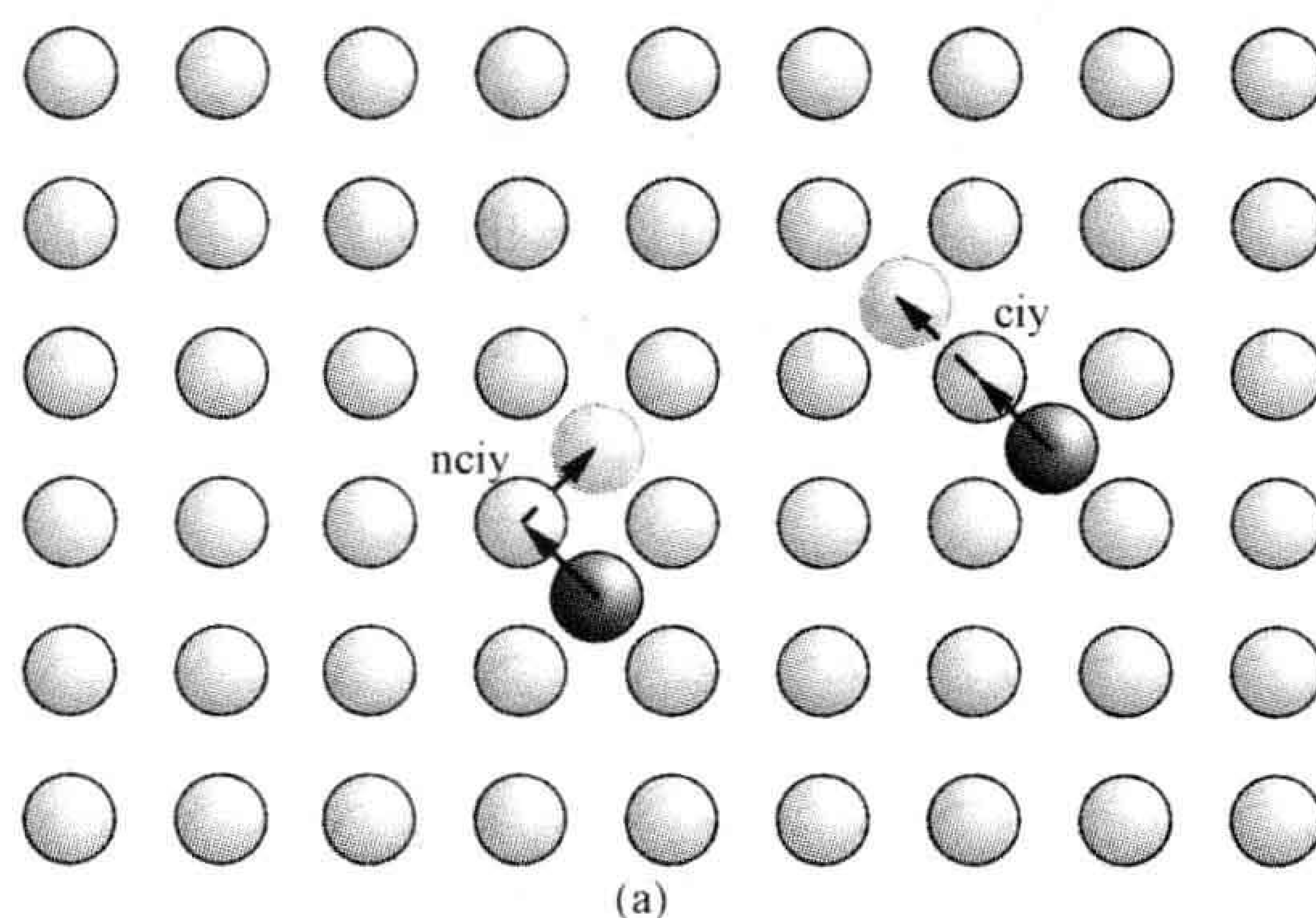
为清楚起见,图中所画的原子小于实际的原子半径。在这种材料中,平行于〈110〉的沟道促进了间隙扩散。

5.4.3 间隙子扩散

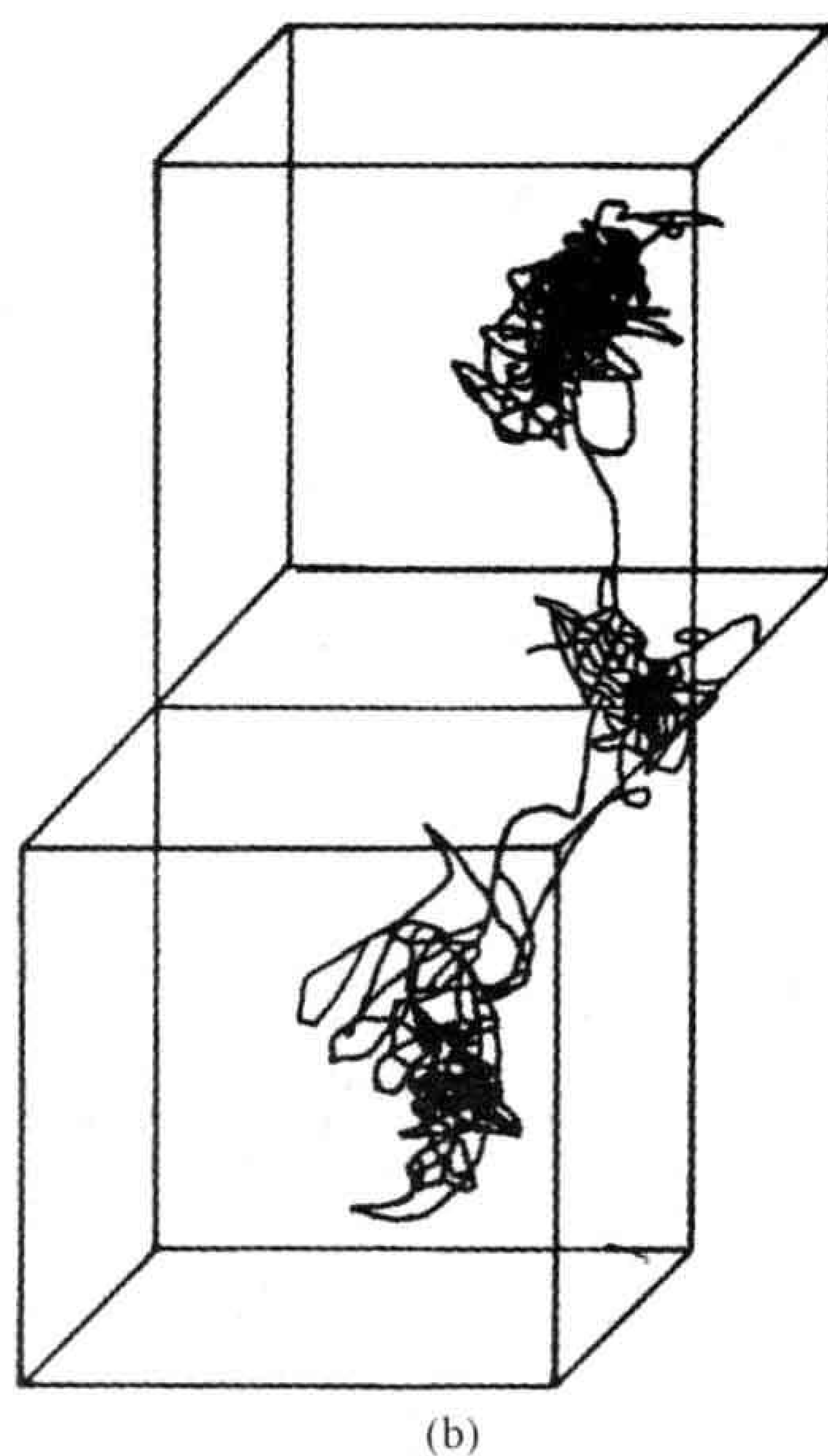
间隙原子可发生扩散的另一种机制涉及一个向正常被占据位置的跳动,同时伴有原先占据原子向相邻间隙位置的位移。这种撞出式的过程被称作间隙子扩散。它可以借由“直线式”的穿越,称其为共线的间隙子扩散,或借由“肘推式”的位移,称其为非共线的间隙子扩散(图5.10a)。在实际的晶体中,扩散路径被局部的几何关系所约束。例如,分子动力学模拟清楚地显示,非同线间隙子扩散在萤石型结构的 $RbBiF_4$ 中发生。在这种结构中,负离子构成一个立方体阵列,其中一半内含正离子而另一半是空的。研究者关心 F^- 离子的迁移。负离子Frenkel缺陷是呈现出的一种重要的点缺陷类型,并且间隙 F^- 离子组分占据了那些不含正离子的

219

立方体的中心。这些 F^- 离子间隙的扩散的发生，是通过非共线性结点间隙扩散机制而发生的，从一个空立方体向一个毗邻的(共棱)立方体迁移(图 5.10b)。缠结在一起的线团显示了一个单独的 F^- 间隙离子的扩散路径。从底部立方体开始，F^- 间隙离子一直围绕着间隙位置运动，但绝未走远。最终，它得以跳动到相邻的正常结点，把原本在那里的离子撞向更上一层立方体的间隙位置。



(a)



(b)

图 5.10

(a) 共线(ciy)和非共线间隙子(nciy)扩散示意图；(b) 计算机模拟表明，$RbBiF_4$ 中 F^- 的扩散就属于非共线扩散机制。[重绘自 C. R. A. Catlow. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1167—1176(1990)。]

5.4.4 杂质和团簇扩散机制

替代的杂质可以通过很多种机制移动。最常见的就是上文提到的空位机制。对半导体扩散的研究表明，诸多其他的机制可能奏效。同空位扩散一样，一个杂质原子可以同一个相邻的正常位置原子交换位置而交互扩散，但需要在数个原子间进行环形扩散合作以完成扩散(图 5.11a)。在Ⅲ-Ⅴ族半导体单晶如 GaAs 的掺杂中其扩散机理被认为是交互扩散。最终，一个间隙杂质原子可以通过间隙扩散以间隙位置移动到一个正常位置，而在它们原来的位置上各自留下一个自间隙和一个替代缺陷。这被称作"撞出"机制(图 5.11b 和 c)，这一过程已经被认为是硅中金的扩散机制。人们还假设了半导体中扩散的很多其他机制，但这些假设仍然缺乏判据性的证明。

220

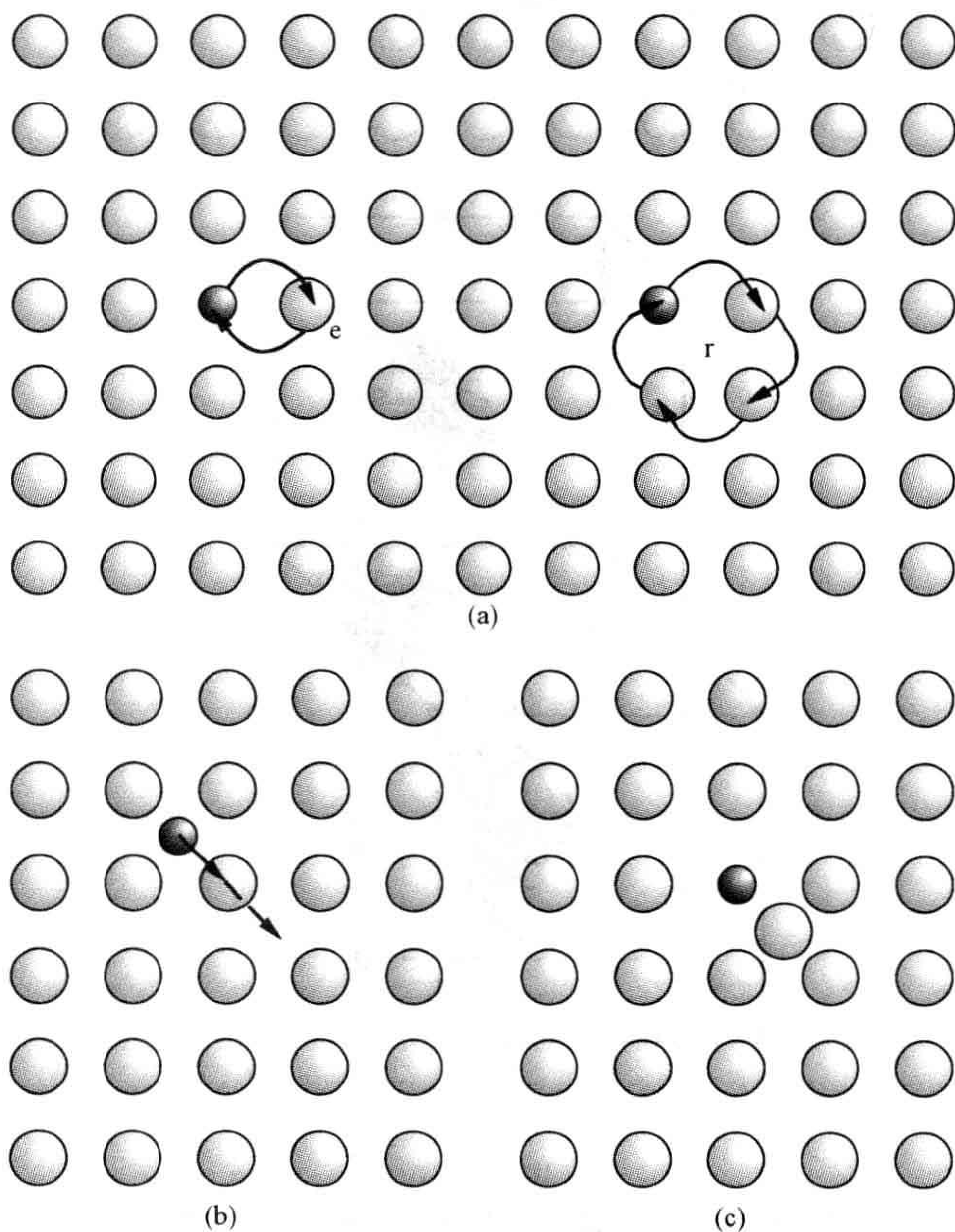


图 5.11 扩散机制

(a) 换位(简称为 e)和环形(简称为 r)扩散；(b) 碰出扩散，引起(c) 一个置换式缺陷和一个自间隙。

221

当晶体中存在 Schottky 缺陷时，空位分别出现在正离子亚晶格和负离子亚晶格上，从而正离子和负离子空位扩散都得以发生(图 5.12a)。当晶体中存在 Frenkel 缺陷时，间隙扩散、间隙子扩散和空位扩散可以在同一个晶体中发生，这是由于存在形成 Frenkel 缺陷的原子(图 5.12b)。

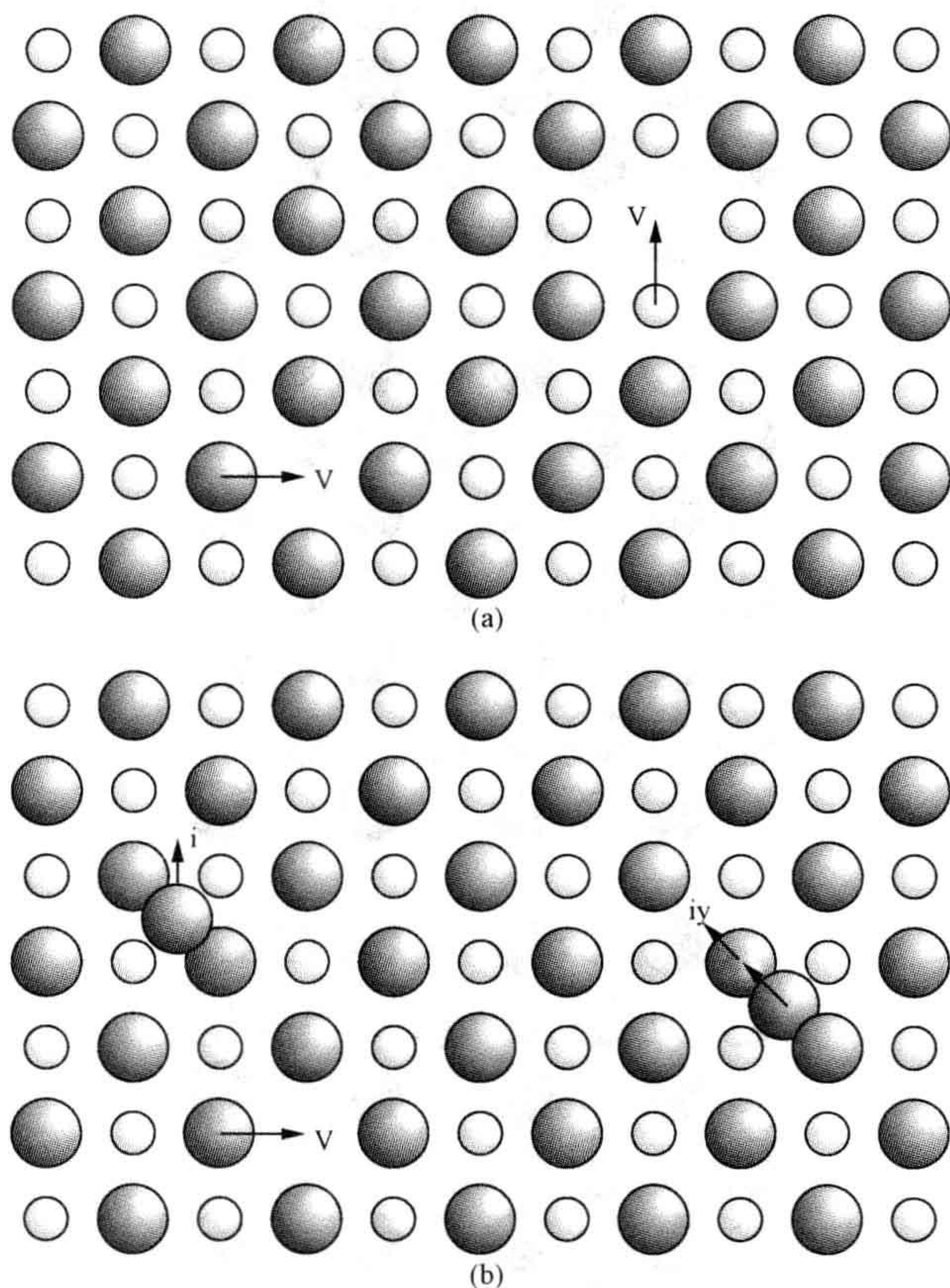


图 5.12 成分为 MX 的晶体中扩散的示意图

(a) 含 Schottky 缺陷的情况；(b) 含 Frenkel 缺陷的情况。V 表示空位，i 表示间隙原子，iy 表示间隙子。

缺陷团簇可以通过诸多机制进行移动。作为例子，在氯化钠型结构晶体内，借由单独的正离子和负离子跳动，在(100)晶面产生理想的正离子-负离子双空位的扩散，如图 5.13 所示。

5.4.5 扩散路径

为了精确描述正离子扩散路径，记住这一事实，即晶体结构通常可以被视为由一层层紧排的负离子层构成，而正离子则镶入到层与层的间隙(空间)中是很有帮

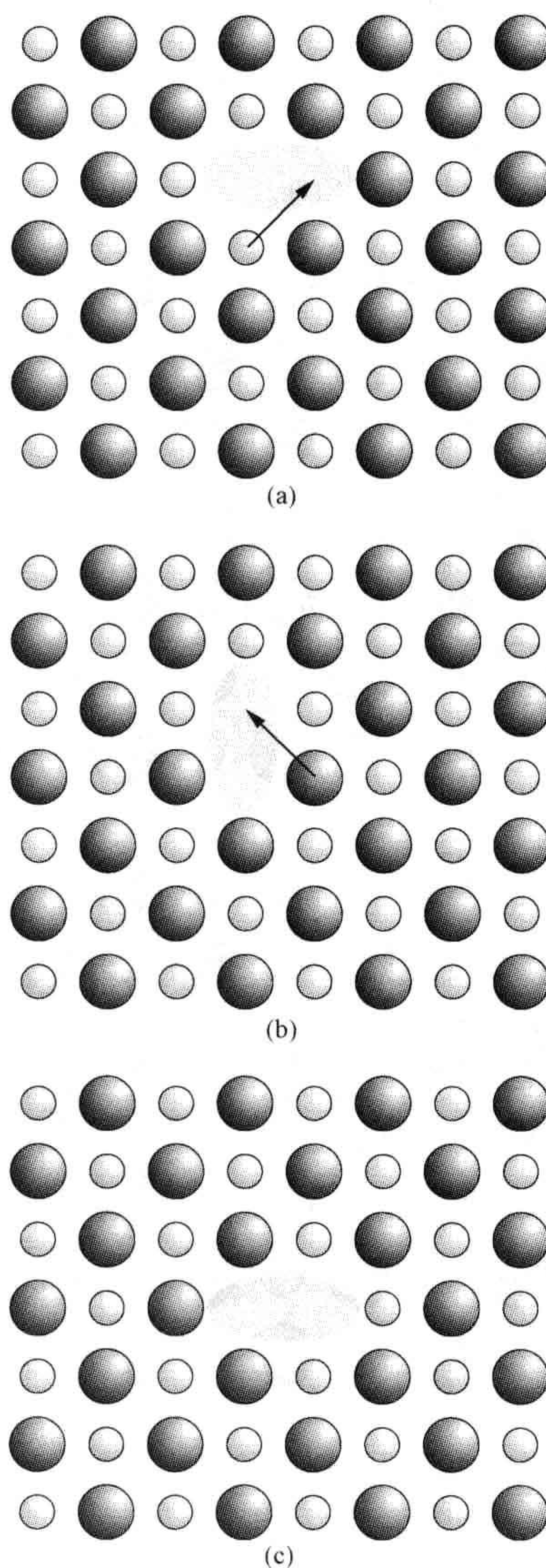


图 5.13 在氯化钠型结构的(100)平面内的正离子-负离子双空位的扩散
(a)～(c)展示单独正离子和负离子空位扩散方式的扩散。

222 助的。这些正离子的位置具有四面体(简记为 tet)或八面体(简记为 oct)的几何关系(图 5.14)。这些位置之间的扩散路径网络形成以负离子为中心的内部填充多面体的边。与负离子立方密堆积阵列相对应的是一个负离子为中心的菱形十二面体。这个多面体可以相对于立方体轴画出(图 5.15a),但用图 5.14 中所示的通过将多面体逆时针旋转(图 5.15b)得到的“水平”密排金属原子层来定位多面体通常

更为方便。(注意:为了清晰,中心负离子画得较小。实际上,离子半径表明,原子可以填满多面体并在各个面的中心靠近到相互接触。)这些结构中的八面体位置由四条边相交的顶点表示,而四面体位置由三条边相交的顶点表示。像 MgO 和 NiO 这类晶体,其所有八面体位置均被填满,从而形成氯化钠型结构,见图 5.15c。而 ZnS 这种立方硫化锌(闪锌矿)型结构所对应的负离子中心的多面体,其中有一半四面体位置被填满,表示在图 5.15d 中。在这些结构以及其他能从立方密堆积负离子阵列得到的结构中正离子扩散路径,显然由八面体位置(简称 oct)和四面体位置(简称 tet)交替排列的序列组成: **223** **224**

…oct—tet—oct—tet—oct—tet…

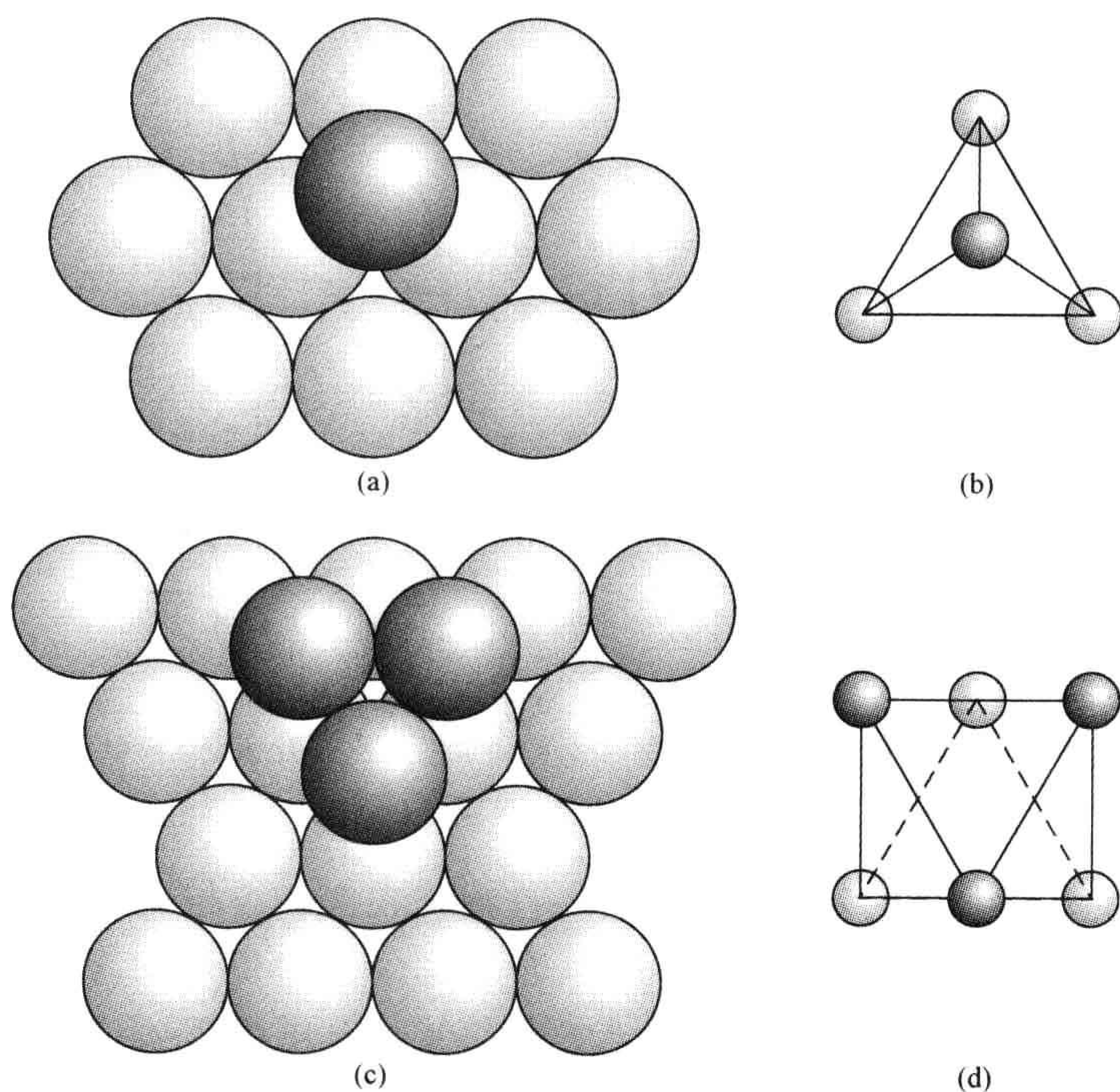


图 5.14 在球的密排点阵中的四面体和八面体点

(a) 一个四面体格位;(b) 以多面体形式表示的四面体格位;(c) 一个八面体格位;(d) 以多面体形式表示的八面体格位。

氯化钠型结构晶体所有八面体位置都被填满,所以正离子扩散将与八面体位置的空位有关。在闪锌矿型结构中,以 ZnS 为例,一半四面体位置和所有八面体位置都是空的,所以自扩散勿需大量缺陷的介入便可发生。

六方密堆积负离子阵列类似的负离子中心多面体(图 5.16a)与菱形十二面体类似,但前者有一与垂直轴垂直的镜平面,而垂直轴与负离子密排平面垂直并与六

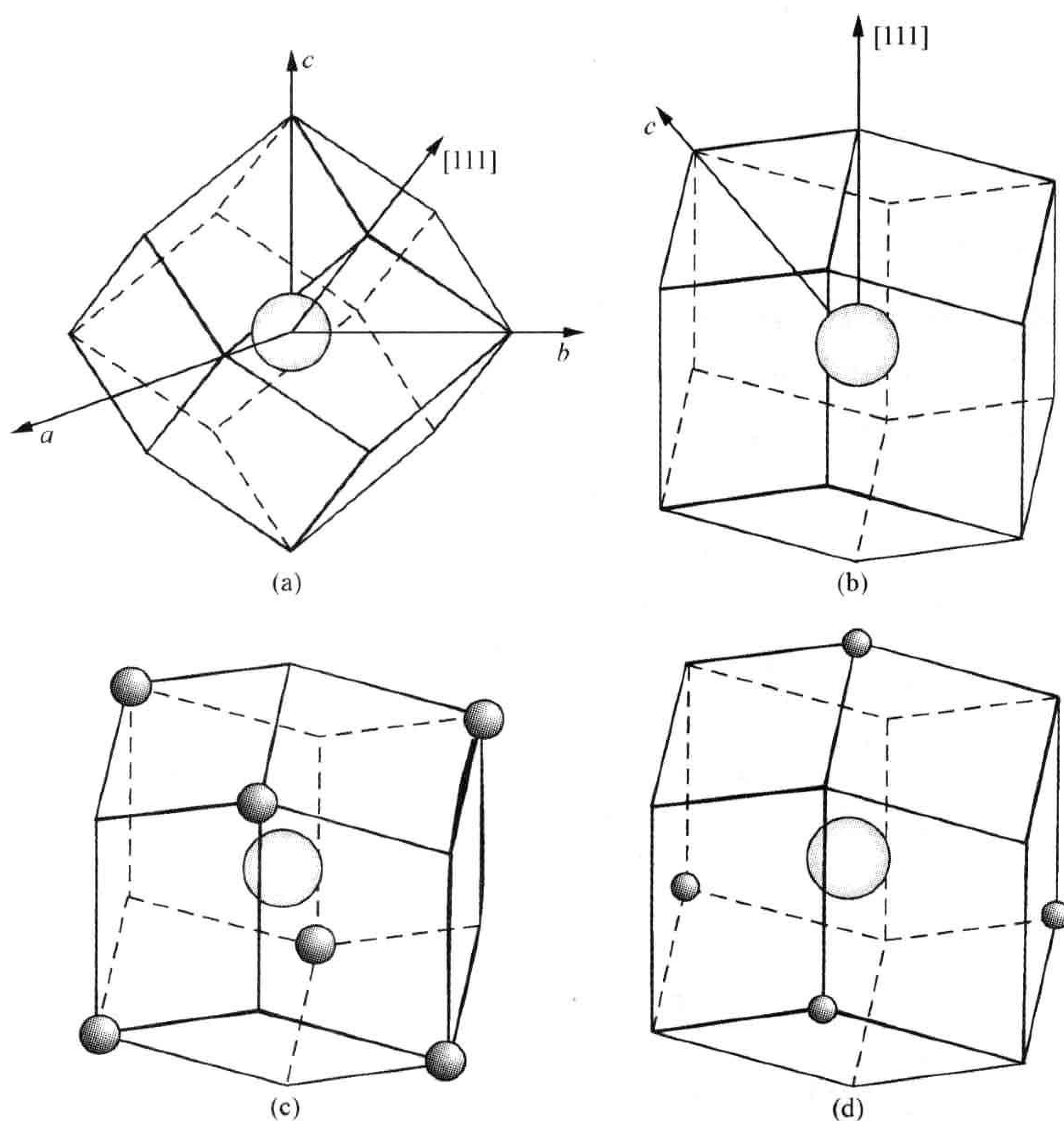


图 5.15　立方密堆积结构中的负离子中心多面体(菱形十二面体)

(a) 以立方体轴定位，c 轴竖直；(b) 以竖直的[111]向定位；(c) 氯化钠型结构中正离子位置被占据；(d) 在闪锌矿立方 ZnS 结构中正离子位置被占据。

方的 c 轴平行。结构中的八面体位置再一次出现在四条棱相交的顶点，而四面体位置位于三条棱相交的顶点。被有序填充这些位置而形成的常见结构有刚玉 Al_2O_3(图 5.16b)，其中有三分之二的八面体位置被有序填充，还有(理想的)金红石 TiO_2(图 5.16c)，其中一半八面体位置被有序填充。填充一半四面体位置可得到 ZnS 的六方纤维锌矿型结构(图 5.16d)。

在这些结构中，扩散不再需要各个方向的四面体位置和八面体位置的交替。垂直于[001]轴的扩散路径与在立方晶体中相似：



…oct—tet—oct—tet—oct—tet…

然而，八面体位置和四面体位置被排列在平行于 c 轴的链上，所以这个方向上的扩散可以采用以下路径：



…tet—tet—tet—tet—tet…

或

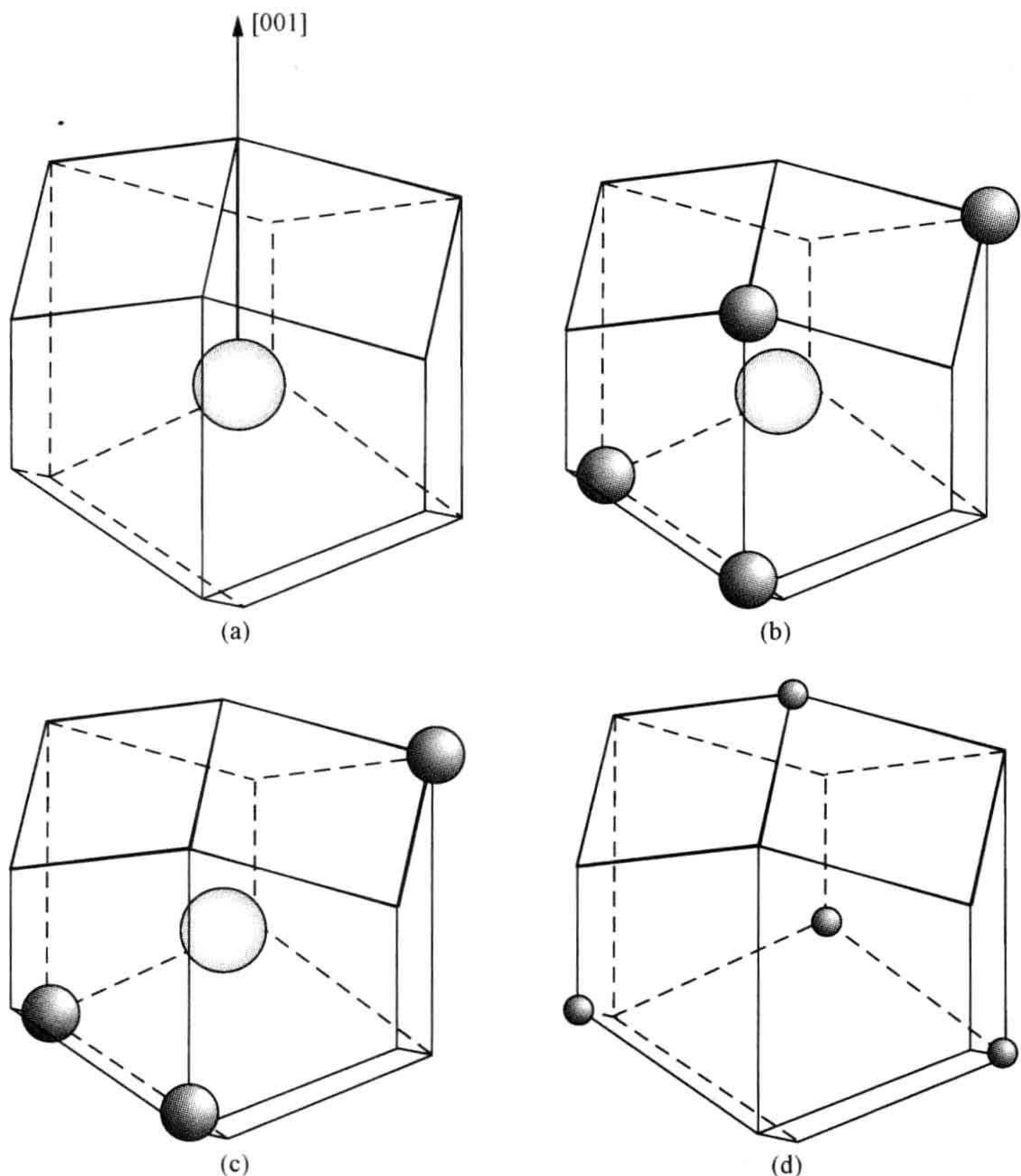


图 5.16 六方密堆积结构中的负离子中心多面体

(a) 以竖直的六方 c 轴定位；(b) 理想刚玉中正离子位置被占据；(c) 在理想金红石结构中正离子位置被占据；(d) 在纤锌矿型结构中正离子位置被占据；为清晰起见，图中略去了中心正离子。

$$\cdots\text{oct}—\text{oct}—\text{oct}—\text{oct}—\text{oct}\cdots$$

在所有这些图示的基于六方密堆积负离子的结构中，通过空的位置的连续扩散路径能被追踪，而大量点缺陷对促进原子输运不是必需的。

同样的原子中心多面体可以被用来描述所有从原子面心立方和六方密堆积得到的金属结构的间隙式扩散。在这些例子中，多面体中心位于金属原子上，而且所有四面体位置和八面体位置都是空的。通过由间隙式扩散将氮或碳混入材料表层以硬化金属，就会用到这些途径。

5.5 点缺陷浓度和扩散

227

如果要精确表示扩散的机制，扩散的随机行走模型需要修正。一个重要的改

变与存在的点缺陷数量有关。已经指出，在例如金属晶体中，若没有大量空位存在，空位扩散就不能发生。为此，随机行走跳动概率必须修改，以便将空位数量考虑在内。在这种情况下，一个空位能被一个扩散原子所利用的概率，可根据晶体中存在的空位数量[d]来估算，并由一个分数表示：

$$[d] = \frac{n_V}{N}$$

式中，n_V为单位体积的空位数，N为单位体积的正常位置数，二者都与相应扩散亚晶格有关。测量得到的扩散系数D，可能是自扩散系数，或某一示踪剂的扩散系数，并与随机行走系数D_r相关。借由式(5.5)和式(5.6)，得到

$$D = [d]D_r = \frac{1}{2}[d]\Gamma a^2$$

式中，[d]是单位体积内相关缺陷的浓度，它由单位体积正常位置数的一个分数表示，且[d]无量纲。(如果特定晶体几何和扩散路径考虑在内，则有可能给出[d]的更详细的表达式。)

在任何温度下，晶体中都可能会存在不止一种点缺陷类型，通过扩散传输的物质的数量取决于各种缺陷类型存在的数量。因此，大体上，整体表观扩散系数D是独立分量之和，例如：

$$D = [d_1]D_1 + [d_2]D_2 + [d_3]D_3 + \cdots \tag{5.7}$$

式中，[d_1]等项表示由存在的缺陷分数表达的缺陷浓度，D_n等项为与空位扩散、间隙扩散等相关的不同的随机行走扩散系数的贡献。

正如一种点缺陷类型可能控制晶体中的缺陷数量，一种扩散系数也可能是主导的，但其他扩散系数有时会对原子在固体中的整体输运有重要贡献。没有简单方法将测量值D区分为这些贡献值，理论的估计也是如此，而扩散系数随温度变化的方式可以起到帮助。

5.6 相关因子

如果移动不是随机的，而是在某种程度上与其前方通过晶体结构的路径相关，就需要对随机行走模型进行第二个修改。假设研究对象为在一个如典型金属结构那样的密排结构中的空位扩散(图5.17a)。显然，空位可跳至任意最近邻位置。通常，跳动没有偏好的方向，所以是完全随机的。这对于每一个后续的情况都是一样。这样，空位总能移至一个相邻的正离子位置，因此，如之前所说，可以沿一条真正的随机路径运动。

228

229

然而，示踪原子通过空位扩散的机制所进行的扩散是不同的。示踪原子只有在与空位相邻时才能移动，而在这种情况下，示踪原子只能跳至空位(图5.17b)。

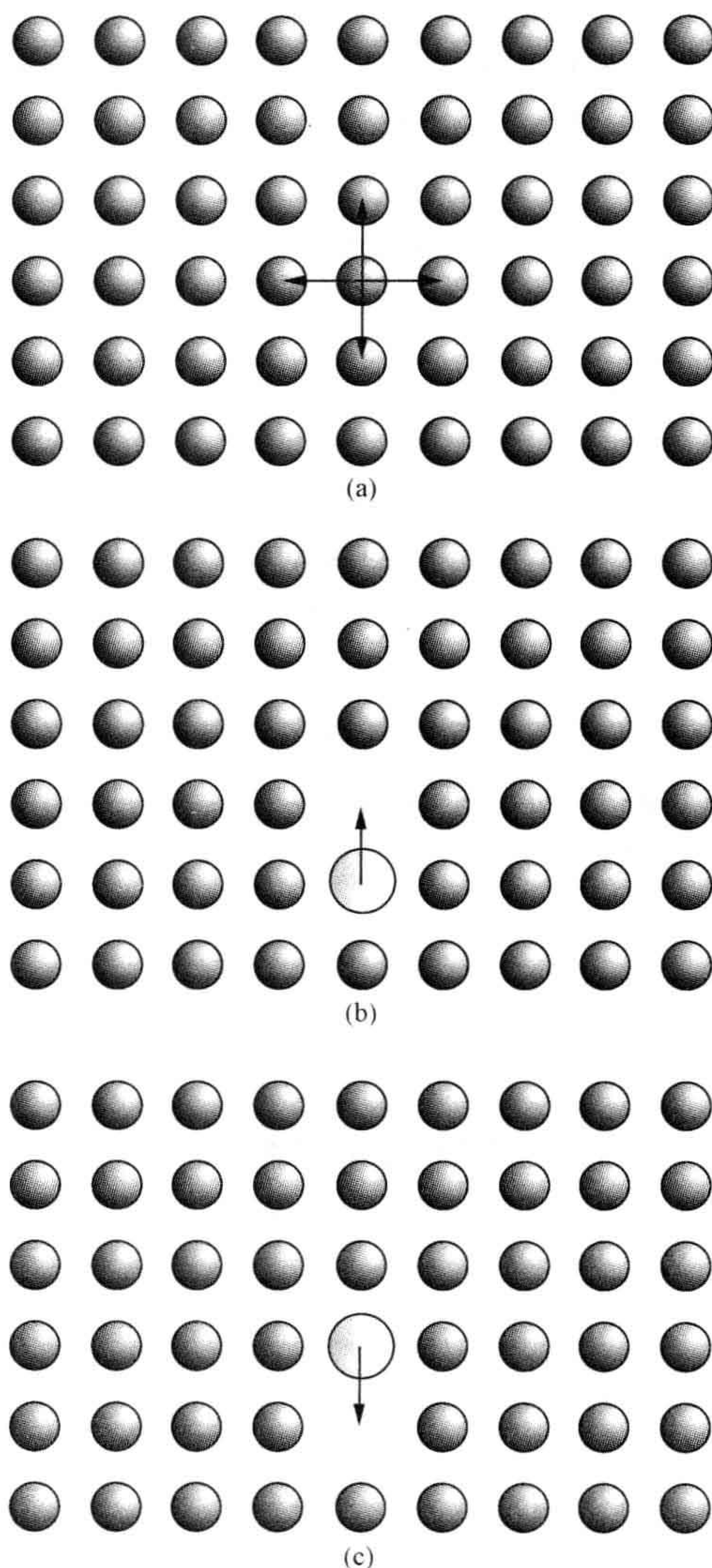


图 5.17 空位扩散中的相关运动

(a) 空位可跳至周围任意位置，运动遵循随机行走；(b)和(c) 示踪原子的运动是相关的，可跳至以相邻空位(b)最可能的运动是跳回(c)。

任何其他跳动的可能性均被排除。同样，当一个示踪原子进行一次跳动后，同样显然的是，它最可能的跳动是回到空位(图 5.17c)。只有当空位已扩散到其他的相邻位置时，示踪原子才能跳至一个新的位置。

空位将遵循随机行走扩散路径，而示踪原子借由空位扩散机制的扩散将受到约束。当这些过程经过多次跳动时，示踪原子的均方位移也将小于空位的均方位

移，即使二者经过了相同次数的跳动。在这些情况下，随机行走扩散方程需要为示踪原子而进行修改。这是借由将其归于示踪原子可能进行的多种跳动的不同概率完成的。结果是随机行走扩散的表达式必须再乘一相关因子 f，f 将扩散机制考虑在内。

在只有少量扩散间隙原子且有大量可用间隙位置的间隙式扩散情况下，随机行走等式是准确的，相关因子预期为 1.0。无论间隙原子是内禀原子还是示踪原子都会是这样。当考虑示踪剂扩散是基于共线间隙子机制时，这将不再准确，而情况会与空位扩散相似。考虑一个示踪原子位于一个间隙位置(图 5.18a)。初始的跳动可以发生在结构的任何随机方向。假设示于图 5.18b 的跳动发生，并导致图 5.18c 的情况。示踪原子下一步最可能的跳动，是必须回到一个间隙位置，即向回跳(图 5.18d)。间隙扩散与完全随机行走扩散又一次出现不同，且再一次需要相关因子 f 来协调两种情况。

对于任何机制，相关因子都由原子(通常是示踪原子)在相关运动中的均方位移值与原子(或空位)以随机行走过程运动的均方位移值的比值给出。如果跳动次数是大量的，相关因子 f 可写为

$$f = \frac{\langle x^2 \rangle_{\text{corr}}}{\langle x^2 \rangle_{\text{random}}} = \frac{D^*}{D_{\text{r}}}$$

即

$$D^* = fD_{\text{r}}$$

式中，$\langle x^2 \rangle_{\text{corr}}$ 表示扩散原子相关(非随机)行走的均方位移；$\langle x^2 \rangle_{\text{random}}$ 表示具有相同跳动次数的纯随机扩散过程的均方位移；D_{r} 和 D^* 分别是随机行走和示踪扩散的扩散系数。

230 表 5.1 中列出了一些常见晶体结构类型的各种扩散机制的某些相关因子值。

如此前部分所讨论的，若干扩散机制可能同时起作用。在这种情况下，式(5.7)需将相关性考虑在内，测量的扩散系数 D 可写成

$$D = f_1[d_1]D_1 + f_2[d_2]D_2 + f_3[d_3]D_3 + \cdots \tag{5.8}$$

式中，$[d]$ 和 D 项表示点缺陷浓度和随机行走自扩散的系数，与之前一样；而 f 为适当的相关因子。

晶体中杂质原子的扩散，例如 NaCl 中的 K，涉及影响扩散的其他考虑因素。在这种情况，杂质原子与空位交换的概率取决于比如杂质原子与主原子的相对大小等许多因素。在离子运动情况下，扩散离子的电荷也起一定作用。这些因素也可以被引入到包括主原子、杂质原子和空位的跳动概率的随机行走分析中，所有这些跳动概率在杂质原子不同和晶体结构不同时，很可能是不同的。所有这些变动

231 可以被吸收为一个与扩散机制假设相适应的复合常数。

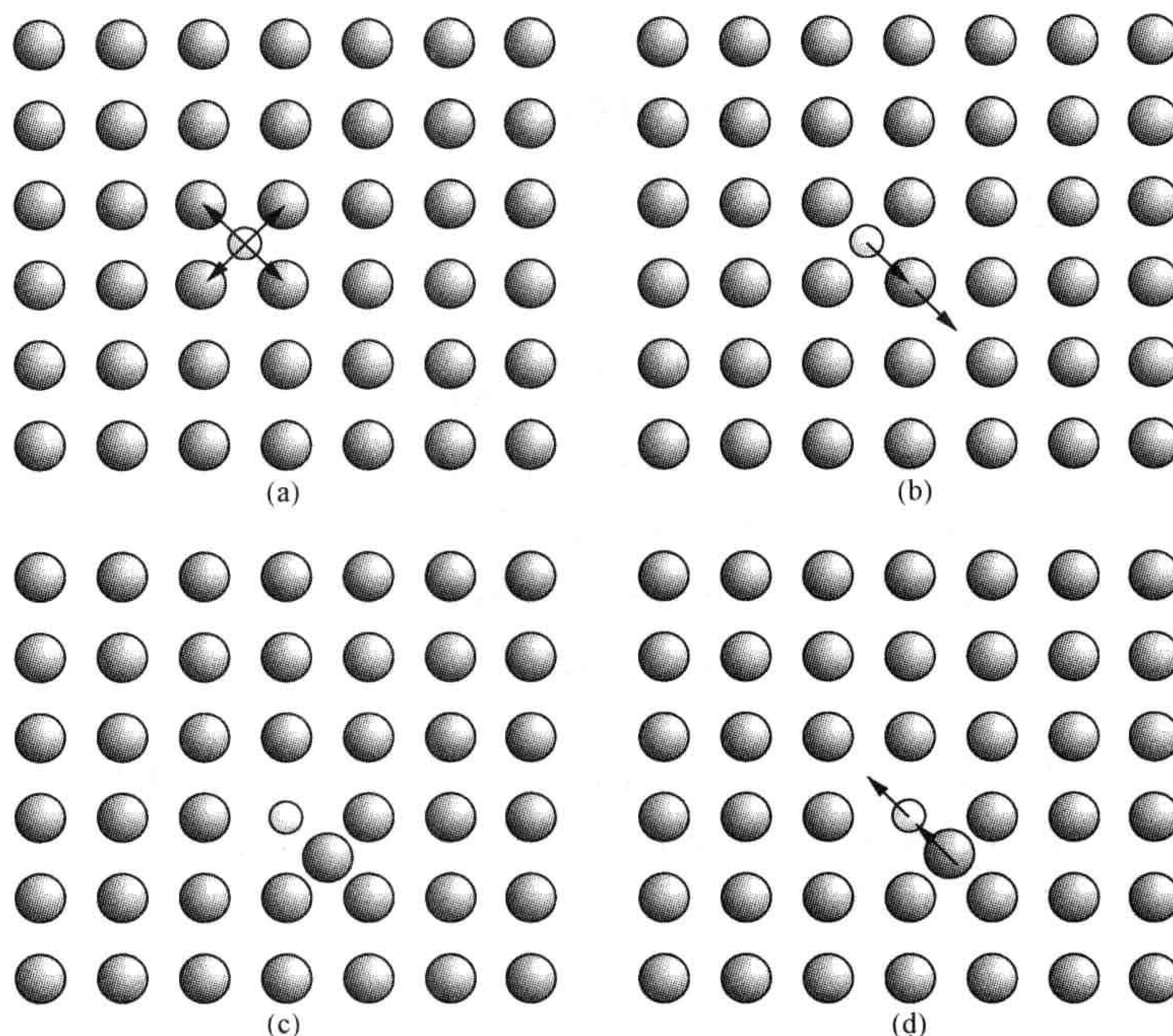


图 5.18 在结点间扩散中的相关运动

(a)和(b) 一个间隙格位中的原子可随机进行第一次跳跃；(c)和(d) 第二跳与第一跳相关，最可能沿与原方向相反的方向运动。

表 5.1 自扩散的相关因子

晶体结构	相关因子 f
空位扩散	
金刚石	0.50
钨(A2，体心立方)	0.73
铜(A1，面心立方)	0.78
镁(A3，六方密堆积)，所有轴	0.78
刚玉(α-Al_2O_3)(正离子)；$//a$ 轴	0.50
刚玉(α-Al_2O_3)(正离子)；$//c$ 轴	0.65
共线间隙子扩散	
金刚石	0.73
氯化钠(NaCl)(正离子或负离子)	0.33
氯化铯(正离子或负离子)	0.33
萤石(CaF_2)正离子	0.40
萤石(CaF_2)负离子	0.74

数据来自：K. Compaan and Y. Haven，*Trans. Faraday Soc.*，**52**，786—801(1956)；**54**，1498—1508 (1958)。

5.7　扩散系数随温度的变化

扩散系数随温度变化很大。这种变化通常用 Arrhenius（阿仑尼乌斯）方程表示：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{5.9}$$

式中，R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度（K）；D_0 是被称为指前因子、频率因子或（有时）扩散系数的常数项；E_a 被称为扩散的活化能（激活能）；D 是测量的扩散系数，通常为示踪原子的扩散系数。对等式两边取对数，得到

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT}$$

活化能可由 $\ln D$-$1/T$ 图（图 5.19）的斜率确定。这样的图叫作 Arrhenius 图。文献中查找到的扩散系数通常由 Arrhenius 方程的 D_0 和 E_a 值表示。一些有代表性的自扩散系数值在表 5.2 中给出。

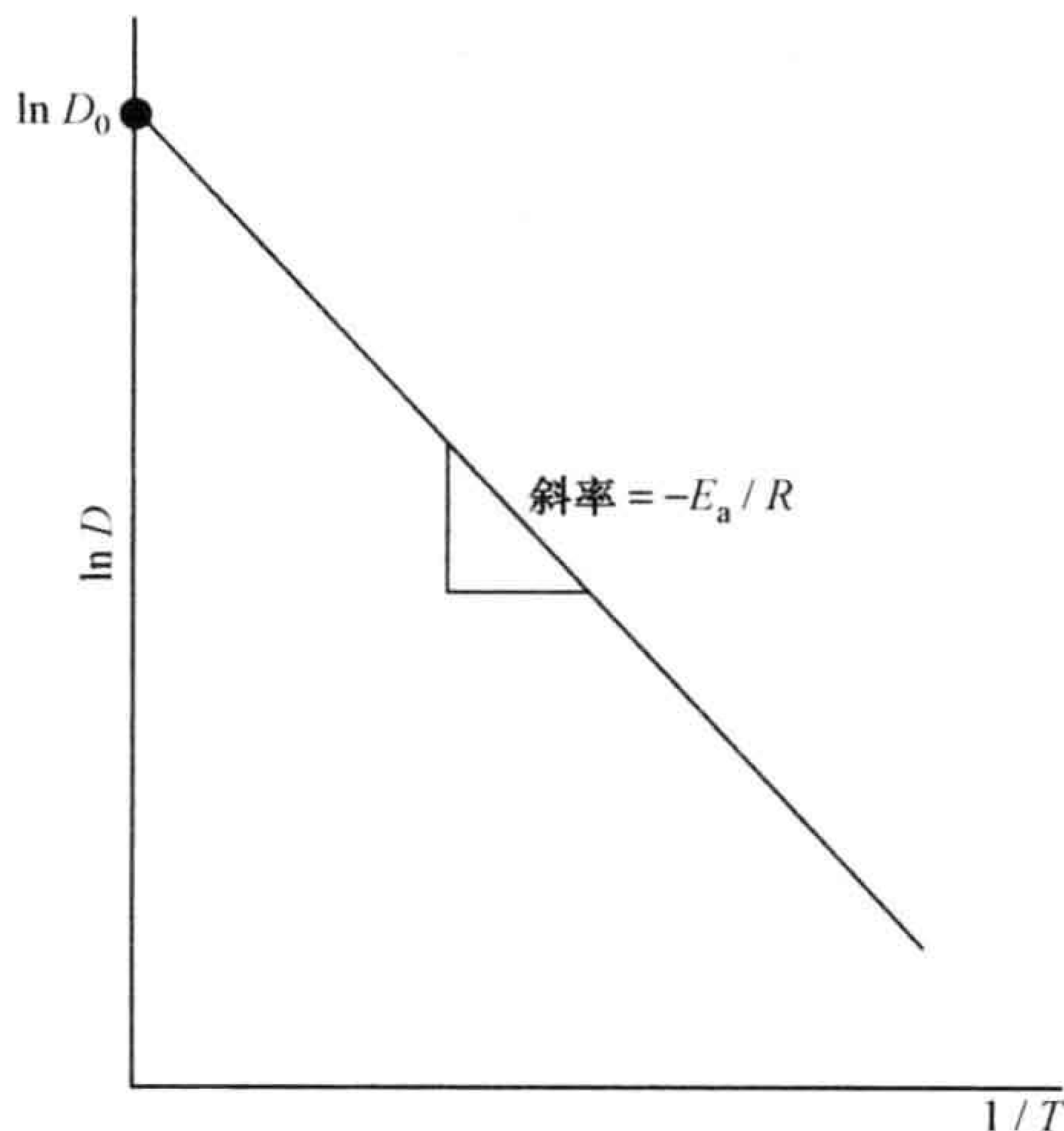


图 5.19　扩散数据的 Arrhenius 图，$\ln D$-$1/T$

图中直线的斜率确定了扩散活化能 E_a 的值，而在 $1/T=0$ 处的截距则代表指前因子的值。

232

扩散的随机行走模型要求温度不发生任何变化。为了修正随机行走扩散模型，以便将温度因素考虑在内，假定原子每一次移动都需要克服一个能量障碍（能垒）。这是因为，迁移中的原子必须离开正常占据的位置，即定义中的晶体中原子最稳定的位置，而通过一个比较不稳定正常非占据的位置。与扩散路径相关的能量将通过一系列最大和最小值来描述。例如，氯化钠晶体结构中的扩散就是通过如下序列描述的：…oct—tet—oct—tet—oct—tet…（其中 oct 表示八面体位置，tet

表 5.2 自扩散系数的代表值

原子	结构	$D_0/(m^2 \cdot s^{-1})$[b]	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	E_a/eV
		金属与半导体		
Cu	Cu(A1)	2.0×10^{-5}	200	2.1
Fe	γ-Fe(A1)	2.0×10^{-5}	270	2.8
Fe	α-Fe(A2)	2.0×10^{-4}	240	2.5
Na	Na(A2)	2.5×10^{-5}	45	0.5
Si	Si(金刚石)	0.5×10^{-1}	455	4.7
Au	Si(金刚石)	0.5×10^{-1}	460	4.8
Ge	Ge(金刚石)	9.5×10^{-4}	290	3.0
		化合物		
Na^{+}	NaCl(氯化钠)	8.5×10^{-8}	190	2.0
Cl^{-}	NaCl(氯化钠)	0.5×10^{-4}	245	2.5
K^{+}	KCl(氯化钠)	0.5×10^{-4}	255	2.6
Cl^{-}	KCl(氯化钠)	1.5×10^{-6}	230	2.4
Mg^{2+}	MgO(氯化钠)	2.5×10^{-9}	330	3.4
O^{2-}	MgO(氯化钠)	4.5×10^{-13}	345	3.6
Ni^{2+}	NiO(氯化钠)	5.0×10^{-10}	255	2.6
O^{2-}	NiO(氯化钠)	6.0×10^{-12}	240	2.5
Cr^{3+}	CoO(氯化钠)	8.0×10^{-7}	250	2.6
Ti^{4+}	TiO(氯化钠)	1.0×10^{-4}	270	2.8
O^{2-}	$(Zr,Ca)O_2$(萤石)	2.5×10^{-16}	510[a]	5.3
O^{2-}	NbO_2(金红石)	1.5×10^{-6}	200	2.1
Al^{3+}	Al_2O_3(刚玉;// c 轴)	1.5×10^{-5}	500	5.2
O^{2-}	Al_2O_3(刚玉;// c 轴)	2.0×10^{-2}	600	6.2
Pb^{2+}	PbS(氯化钠)	8.5×10^{-13}	145	1.5
S^{2-}	PbS(氯化钠)	7.0×10^{-13}	135	1.4
Ga	GaAs(闪锌矿)	2.0×10^{-10}	400	4.2
As	GaAs(闪锌矿)	7.0×10^{-5}	310	3.2
Zn^{2+}	ZnS(闪锌矿)	3.0×10^{-12}	145	1.5
S^{2-}	ZnS(闪锌矿)	2.0×10^{-4}	305	3.2
Cd^{2+}	CdS(闪锌矿)	3.5×10^{-8}	195	2.0
S^{2-}	CdS(闪锌矿)	1.5×10^{-10}	200	2.1
		玻璃		
Na	苏打石灰	1.0×10^{-6}	85	0.9
Si	硅石	3.0×10^{-2}	580	6.0
Na	苏打	1.0×10^{-6}	80	0.8

[a] 自扩散系数的文献值差异很大,这说明进行可信赖的测量方法很困难。表中列出的值只是作为代表。

[b] 自扩散系数的文献值通常以 $cm^2 \cdot s^{-1}$ 为单位。要把这里给出的值转换为 $cm^2 \cdot s^{-1}$,则乘上 10^4。

表示四面体位置)，即迁移中的离子从一个八面体位置跳动到一个四面体位置再跳到八面体位置，一直循环下去。这个序列的瓶颈是由三个负离子所构成的三角形，此时最大值和最小值都达到三个不同的峰值(图5.20a)。整个扩散速率受其中最高能垒值的影响最大，而对于一维的扩散，能垒可以被简化为一系列单个的峰和谷，其中能垒高度为Δg_m，它便是迁移的摩尔Gibbs自由能(图5.20b)。Δg_m的值越大，原子获得足够的能量来完成一次成功跃迁的可能性就越小。

一个原子能够成功跃迁的概率可以通过Maxwell-Boltzmann(麦克斯韦-玻尔兹曼)统计数据来估计。一个原子从最低能量的位置跃迁到一个相邻位置的概率p为

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta g_m}{kT}\right)$$

234 式中：Δg_m代表单个能垒的值；k是Boltzmann常数；T是热力学温度。从这个等式可以看出，如果Δg_m非常小，原子能够越过能垒的概率就接近1.0；如果$\Delta g_m = kT$，一次成功跃迁的概率大约为三分之一；如果Δg_m增加到超过kT，原子能够越过能垒的可能性急速减小。

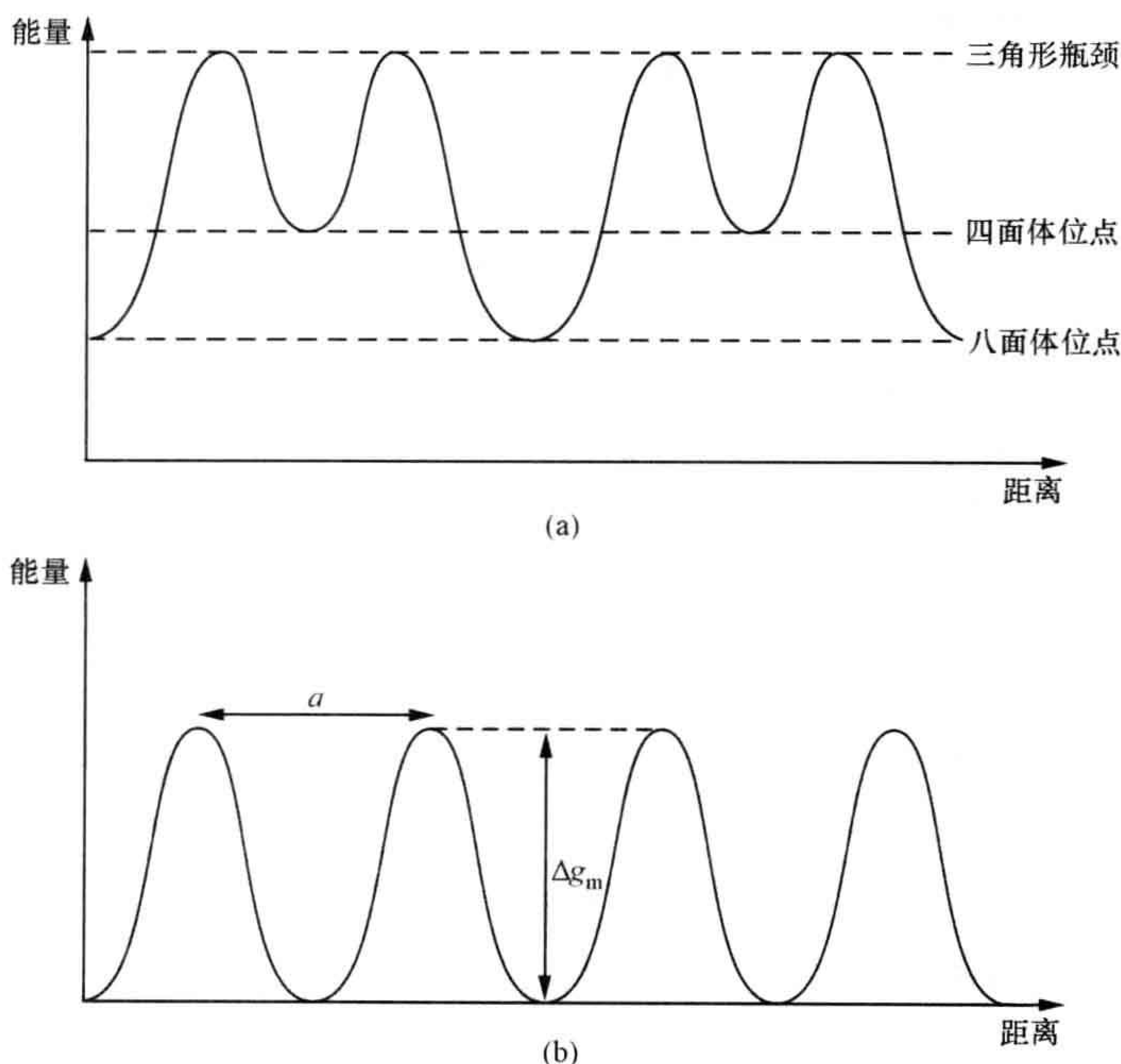


图5.20 原子扩散时的能量障碍

(a) 氯化钠或相似结构的原子扩散是通过在八面体位置和四面体位置之间来回运动而实现的，这些八面体和四面体位点是通过三角形瓶颈分隔开来的；(b) 图中具有周期性a的能垒是扩散原子通过两个固定原子之间的瓶颈时达到的最大值。

晶体中的原子以频率 ν 持续振动，在室温下，该频率的值大约为 10^{13} Hz。可以合理地假设原子跳动尝试的数目，有时称为尝试频率，可以认为它与原子振动的频率相等。一个原子每秒成功跳动的次数，即跳动频率 Γ，等于尝试频率 ν 再乘上成功跳动的概率，即

$$\Gamma = \nu \exp\left(-\frac{\Delta g_{\mathrm{m}}}{kT}\right)$$

在一维随机行走扩散模型中，Γ 与扩散系数 D_{r} 的关系由式(5.5)和式(5.6)得出：

$$D_{\mathrm{r}} = \frac{1}{2}\Gamma a^2$$

把 Γ 的表达式代入，可得

235

$$D = \frac{1}{2}a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta g_{\mathrm{m}}}{kT}\right) \tag{5.10}$$

式(5.10)适应一维扩散的情况。

对于三维晶体中的扩散，在 x，y 和 z 方向跳动 a 的概率相等，

$$\langle x^2 \rangle = 6D_{\mathrm{r}}t \quad 和 \quad D = \frac{1}{6}\Gamma a^2$$

所以

$$D = \frac{1}{6}a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta g_{\mathrm{m}}}{kT}\right)$$

式中，系数 1/2 和 1/6 代表扩散过程中的几何因素。一般来说，扩散系数方程可以写成包含几何系数 γ 的形式，即变成

$$D = \gamma a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta g_{\mathrm{m}}}{kT}\right)$$

对比式(5.10)和 Arrhenius 方程[式(5.9)]，将能垒高度 Δg_{m} 转换为 ΔG_{m}（以 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ 为单位），用摩尔气体常数 R 替换 Boltzmann 常数 k，简化方程为

$$D = \gamma a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{m}}}{RT}\right) \tag{5.11}$$

可以看出，指前因子 D_0 等价于

$$D_0 = \gamma a^2 \nu$$

而活化能 E_{a} 等价于能垒高度 ΔG_{m}。

式(5.11)忽略了式(5.7)和式(5.8)中的修正因素。当这些被加进去时，测量的扩散系数可以写成

$$D = \gamma f[d] a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{m}}}{RT}\right) \tag{5.12}$$

式中，f 是相关因素（如果需要的话）；$[d]$ 是扩散中的缺陷浓度。

很明显，通过引用晶体几何学的内容修正其中相关的因式，可以让方程更精

确。并且，自由能量项 ΔG_m 可以拆分成其构成要素，利用下面的方程

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

236　式中，ΔH_m 代表迁移焓，ΔS_m 代表迁移熵，因此，

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right)$$

将熵及几何因子组合起来写成一个单一变量，则式(5.12)可以写成

$$D = \gamma f[d]a^2\nu\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \tag{5.13}$$

式中，γ 是一个组合了熵和几何因素的因子；f 是相关因素；$[d]$是扩散中的缺陷浓度；a 是从一个稳定位置到另一个稳定位置的跳动距离；ν 是尝试频率；$-\Delta H_m$ 是迁移中的摩尔焓；R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度(K)。

式(5.13)给出了高扩散系数结构要求的思路。非常重要的一点是，迁移焓相对较低，也就是说，发生扩散的粒子不能与近邻原子被强化学键联系在一起，同时原子通过瓶颈时不应该发生挤压。因此，理想的结构看来应该是原子间有弱键和更开放的沟道。缺陷浓度$[d]$高也很重要。这个因素将在下面两节进行更详细的讨论。

在前面的讨论中，我们假设在不同温度下能垒高度都是一样的。而实际上可能并非如此。随着温度增加，晶格将会膨胀，并且一般来说，ΔH_m 会如预期减小。这将导致 Arrhenius 图略微弯曲。再者，前面方程中的其他一些常量可能会随着温度发生变化，这也会导致 Arrhenius 图偏离线性。

5.8　温度变化和本征扩散

对于绝大部分普通固体，体相扩散是由杂质含量和杂质缺陷数量决定的。一种材料试样同另一种材料试样 D_0 的不同，是由于二者杂质含量不同造成的。然而，杂质浓度并不影响迁移的活化能 E_a，因此，这类晶体的 Arrhenius 图像将由一系列平行的直线组成(图 5.21a)。随着杂质含量的增加，根据式(5.13)，指前因子 D_0 的值也会增加。

对于非常纯的晶体，其本征缺陷的数量可能比由杂质引起的缺陷更多，特别是在高温下。在这些环境下，D_0 的值会受到本征缺陷数量的影响，并且会影响到活化能的测量值。

237　假设空位扩散是原子传输涉及的主要机制，纯净晶体中空位分数的表达式[式(2.6)]为

$$\frac{n_V}{N} = \exp\left[-\frac{\Delta G_V}{RT}\right]$$

将$[d]$写成 n_V/N，则扩散系数可以写成

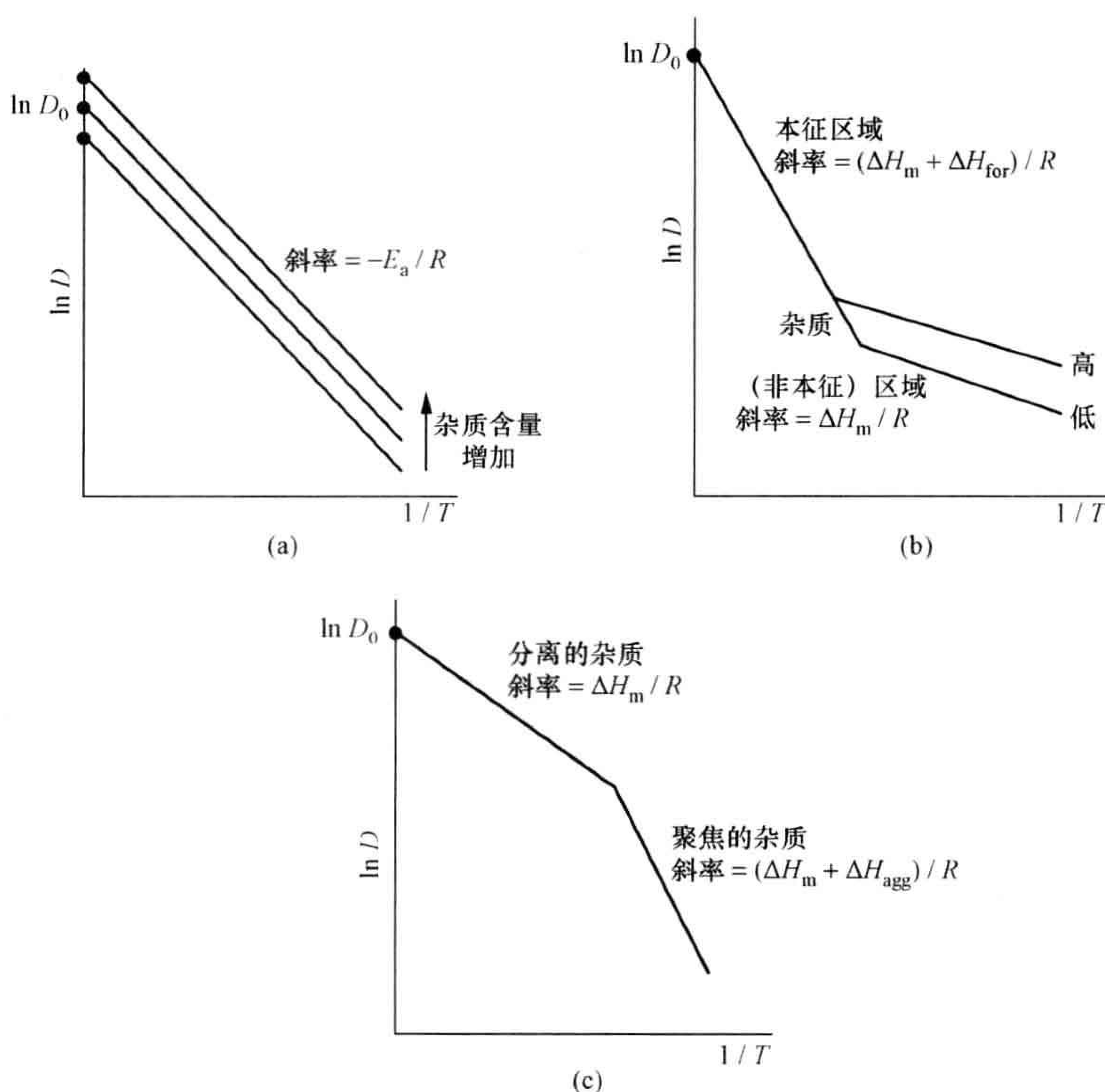


图 5.21 晶体的 Arrhenius 图

(a) 具有不同的杂质含量；(b) 杂质浓度很低的近乎纯净的晶体；(c) 低温缺陷团簇。

$$D = \gamma f a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

式中，活化能由两部分组成：一部分是产生空位所需的 Gibbs 自由能，$-\Delta G_V$；另一部分用来克服能垒，$-\Delta G_m$。熵项可以合并到几何因子上，由此得到

$$D = \gamma f a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta H_V}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

式中，γ 是几何因子加上熵项 ΔS_V 和 ΔS_m，而 ΔH_V 和 ΔH_m 分别是空位形成和迁移的焓值。 **238**

同样的分析可以应用到更多更复杂的情况。假定正离子空位扩散是主要的迁移机制，在一个化学式为 MX 的氯化钠结构晶体中，它包含的 Schottky 缺陷为主要的本征缺陷类型。则相关缺陷浓度[d][式(2.11)]为

$$[d] = \frac{n_S}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{2RT}\right)$$

因此

$$D = \gamma f a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{2RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \tag{5.14}$$

式中，ΔH_m代表空位扩散中的迁移焓，而ΔH_S是 Schottky 缺陷的形成焓。

相似地，在高温下，由间隙原子引起的化学式为 MX 的晶体中的扩散，将反映所存在的 Frenkel 缺陷的数量［式(2.13)和式(2.14b)］，并表示为

$$n_F = \sqrt{(NN^*)}\exp\left(-\frac{\Delta G_F}{RT}\right)$$

因此

$$[d] = \frac{n_F}{\sqrt{(NN^*)}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2RT}\right)$$

在这些环境下，可以将式(5.14)写成以下形式：

$$D = \gamma f a^2 \nu \exp\left(-\frac{\Delta H_F}{2RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \tag{5.15}$$

式中，ΔH_m代表一个间隙原子跳跃所克服能垒的焓，ΔH_F代表形成 Frenkel 缺陷的形成焓。

式(5.14)和式(5.15)保留了 Arrhenius 方程的形式：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

然而，活化能E_a由两部分组成：一部分表示迁移焓，ΔH_m；另一部分代表缺陷形成焓，ΔH_F。

对于 Schottky 缺陷，有

$$E_a = \Delta H_m + \frac{1}{2}\Delta H_S$$

而对于 Frenkel 缺陷，则有

$$E_a = \Delta H_m + \frac{1}{2}\Delta H_F$$

239 因此，从非常纯的材料中获得的 Arrhenius 图可能由两条斜率不同的直线组成(图5.21b)。在较低温度下对应的扩散比较高温度下对应的扩散有较低的活化能。两条直线的相交点被称为一个拐点。如果研究同一化合物的几种不同晶体，可以发现一种晶体与另外一种的拐点的位置不同，这决定杂质的含量。图形中对杂质含量敏感的部分被称为杂质或外禀区域。图形的高温部分并不受杂质存在的影响，该部分被称为本征区域。通过对两个斜率的比较可以估计迁移的能垒和得到相应缺陷的形成能。表5.3列出了一些通过这种方式得到的数值。

要注意，如果在特定温度下主要的缺陷类型改变了，Arrhenius 图也会显示出一个拐点，这是因为，形成能和原子迁移机制在高温和低温状况均是不同的。这将导致，例如，在一些缺陷情况下，缺陷在低温时会聚集或形成团簇，而在较高的温度

表 5.3 碱金属卤化物晶体中空位形成和迁移的近似焓值

Schottky 缺陷			
物质	ΔH_S/(kJ·mol^{-1})	E_m(正离子)/(kJ·mol^{-1})	E_m(负离子)/(kJ·mol^{-1})
NaCl	192	84	109
NaBr	163	84	113
KCl	230	75	172
KBr	192	64	46

Frenkel 缺陷			
物质	ΔH_F/(kJ·mol^{-1})	E_m(间隙)/(kJ·mol^{-1})	E_m(空位)/(kJ·mol^{-1})
AgCl	155	13	36
AgBr	117	11	23

下分开。根据上面的推理可以预期，在低温下活化能将由用以从聚集分开迁移中缺陷的能量以及迁移能组成：

$$E_a = \Delta H_m + \Delta H_{agg}$$

由于聚集的缺陷在高温下有分离的趋势，因此高温下聚集焓 ΔH_{agg} 会趋于零。这样，高温活化能将仅仅与迁移焓对应：

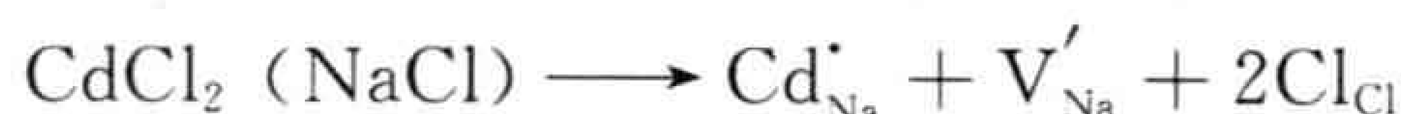
$$E_a = \Delta H_m$$

对应的 Arrhenius 图将再由两段组成，高温部分的斜率比低温部分的斜率要低(图 5.21c)。

在实际上，通常不会有从一个状态到另一个状态的急速变化，因此在聚集起重要作用的温度范围内，图像将频繁弯曲。 **240**

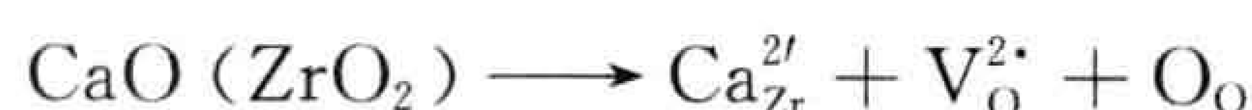
5.9 扩散机制和杂质

通过掺杂，非本征范畴内的扩散可以很容易地被改变，尽管关于扩散发生的机制的知识是非常重要的，如果它能马上奏效的话。例如，对于借由空位机制实现电导的氯化钠型结构的材料，可以获得被二价正离子掺杂而增强的正离子的电导率，因为这些掺杂产生补偿的正离子空位。包含在氯化钠中的氯化镉可以写成如下缺陷反应：



$$CdCl_2\ (NaCl) \longrightarrow Cd_{Na}^{\cdot} + V_{Na}' + 2Cl_{Cl}$$

每一个增加的 Cd^{2+} 离子导致一个正离子空位。类似地，在 ZrO_2 中每一个增加的 Cd^{2+} 离子，正如氧化钙稳定的氧化锆中(参见第 1.11.6 节)，导致一个补偿的负离子空位：



$$CaO\ (ZrO_2) \longrightarrow Ca_{Zr}^{2\prime} + V_O^{2\cdot} + O_O$$

在上述两种情况下，利用空位数量的离子的扩散系数将有很大程度的提高。

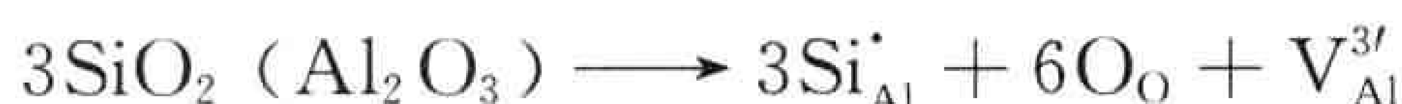
与掺杂数据相配合的扩散研究可以获得关于固体中最有可能出现的缺陷类型

的信息。例如，二氧化硅 SiO_2 是氧化铝 Al_2O_3 中常见的杂质。Si^{4+} 正离子通过有效的正电荷 $Si_{Al}^{\cdot}$ 作为置换式缺陷容纳在 Al^{3+} 的位置上。由于 SiO_2 比 Al_2O_3 含有更多的氧元素，多余的氧或者以氧间隙 $O_i^{2\prime}$ 来调节：



$$2SiO_2\ (Al_2O_3) \longrightarrow 2Si_{Al}^{\cdot} + 3O_O + O_i^{2\prime}$$

或者借由 Al^{3+} 空位 $V_{Al}^{3\prime}$ 来平衡：

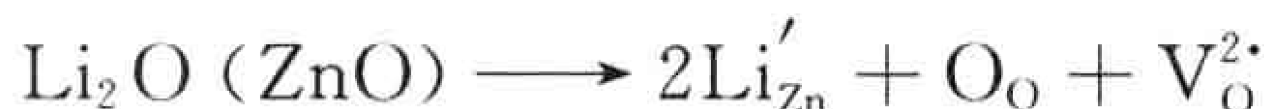


$$3SiO_2\ (Al_2O_3) \longrightarrow 3Si_{Al}^{\cdot} + 6O_O + V_{Al}^{3\prime}$$

假设已知 Al 的扩散是通过空位机理。当 SiO_2 杂质的含量增加的时候，Al 的扩散系数将随着 $V_{Al}^{3\prime}$ 缺陷的形成而增加。如果不是这样的话，证据将偏向于 SiO_2 产生氧间隙的假设。这个可以通过测量氧扩散系数来证实。Al_2O_3 中的氧扩散被认为是通过一种间隙机制。因此，很明显，随着杂质 SiO_2 浓度的增加，氧扩散系数将会增加。

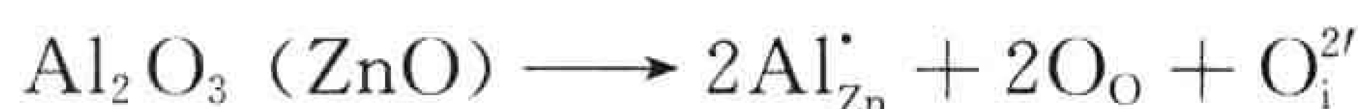
241

可能的扩散机制也可以通过掺杂具有更大或更小离子电荷的杂质以及比较结果来考查。例如，ZnO 可以用 Li_2O 或者 Al_2O_3 来掺杂。从氧扩散的观点来看，这些可以给出非常出色的结果。如果杂质原子被假定形成置换式缺陷，例如 Li_2O 中，氧元素的不足将导致氧空位：



$$Li_2O\ (ZnO) \longrightarrow 2Li_{Zn}^{\prime} + O_O + V_O^{2\cdot}$$

而在其他情况（Al_2O_3）中，多余的氧可能导致氧间隙或铝空位：



$$Al_2O_3\ (ZnO) \longrightarrow 2Al_{Zn}^{\cdot} + 2O_O + O_i^{2\prime}$$



$$Al_2O_3\ (ZnO) \longrightarrow 2Al_{Zn}^{\cdot} + 3O_O + V_{Zn}^{2\prime}$$

一个关于在纯 ZnO 和被掺杂了不同量 Al_2O_3 和 Li_2O 的 ZnO 中的氧元素扩散的对比，可以表明氧扩散是更偏向于空位机制还是间隙机制。事实上，氧扩散在纯 ZnO 和掺杂了 Li_2O 的 ZnO 中是相似的，而在 Al_2O_3 掺杂的材料中要快得多，这些都有力证明了氧扩散是通过间隙机理的方式。

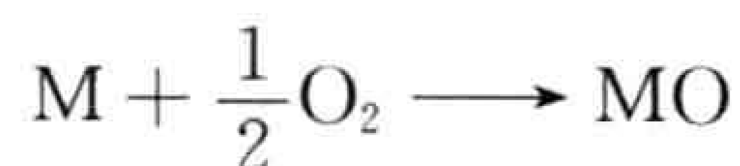
当然，也可以写出很多其他更复杂的缺陷反应，结果可能与此相一致。在所有这些例子中，我们需要找到一些直接的证据来证明这个机制。

5.10　化学的和双极性的扩散

前面几节的讨论集中于均质系统，即含有不变的组成，其中示踪剂的扩散系数与自扩散系数几近相等。然而，扩散系数的定义却没有上述限制，定义所针对的是穿过固体的物质的任意输运。例如，当金属 A 和金属 B 接触时便会有扩散过程发生，这个扩散借由互扩散系数来表征，它提供了一种对已发生的总混合量的测量。当两种化合物，比如氧化物 AO 与氧化物 BO 相接触时，所发生的混合则需要借由化学扩散系数来描述（更详细的讨论请见本章末的扩展阅读）。

双极扩散与带电物质的输运有关，并且在扩散时必须保持总体电荷平衡。并且在双极扩散中，不同扩散物质迁移率的不同会建立一个场，即能斯特（Nernst）场，它会影响粒子运动的速率。

金属与气体如氧气、氯气、含硫分子气体或水蒸气的腐蚀会在表面形成很薄的一层产物相，这是很典型的双极扩散反应。例如，金属氧化涉及金属氧化物的形成，最简单的例子就是由二价的金属 M，例如 Mg 镁，形成一氧化物： 242



$$M + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow MO$$

在首次腐蚀反应之后，进一步的反应只有在离子扩散到穿过产物时才能发生，要么是外层的气体层进入到内部的金属层，要么是从金属层扩散到气体层。

反应可以借由 M^{2+} 正离子从金属层向外扩散到气体层实现，从而使氧化物-气体接触面上的薄膜增厚。在这种情况下，很多负电荷会被留在金属-金属氧化物界面的上面，它们很快就会减缓正离子的移动并使反应停止。为了维持系统的电中性并且使反应得以继续进行，这个扩散就必须同时伴随电子的平行扩散（图 5.22a）

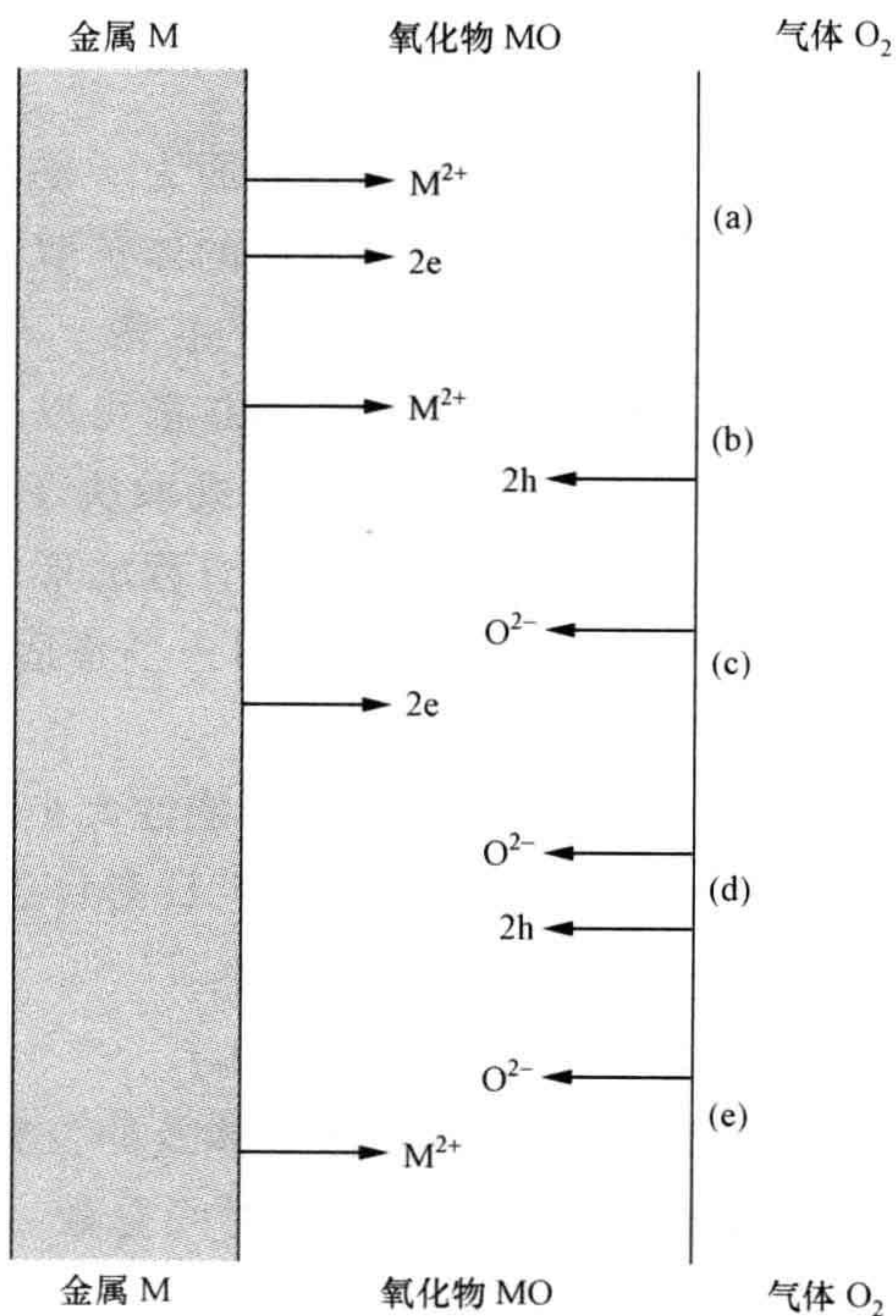


图 5.22 金属氧化膜的形成

（a）正离子和电子的平行扩散；（b）正离子和空穴的逆扩散；（c）负离子和电子的逆扩散；（d）负离子和空穴的平行扩散；（e）负离子和正离子的逆扩散。

或者是空穴的逆向扩散(图 5.22b)。正离子与电子或空穴的迁移率不一致会创造一个 Nernst 场,该场具有减缓扩散快的物种并且加速扩散慢的物种的作用,直到整个氧化层都维持电中性。很明显,这个过程的发生是由氧化膜的本征半导体性质决定的。可以看出,如果氧化物是 n 型半导体,比如 ZnO,则为电子输运;如果那个薄膜是由 p 型半导体,比如 NiO 组成,则为空穴输运。

243

氧离子的扩散也可以控制某个氧化反应。以与上述描述正离子的同样方式,负离子可以伴随空穴的流动或者电子的逆向流动(图 5.22c 和 d)。扩散来的 O^{2-} 负离子使金属-金属氧化物边界处的氧化膜扩展。再一次说明,这些机制中哪种是理论上可能的,要取决于氧化物是自然地属于 n 型还是 p 型。

许多金属氧化物是绝缘体。在这些情况下,只有当电中性被明显的正离子和负离子的逆扩散所维持,氧化才可以发生(图 5.22e)。再一次说明,迁移率是由在移动速率不等时所建立的 Nernst 场所平衡。当涉及离子的逆扩散时,在内表面和外表面的氧化膜都会生长。

5.11 位错和晶界扩散

在一个包含位错和晶界的固体中,在距原始界面为 x 的深度处,扩散物质的浓度将由多种扩散因素所决定,其中包括从原始界面的体扩散、沿位错和晶界的快速扩散,以及来自位错和晶界的从其侧面进入体相的扩散。与浓度剖面图(参见图 5.3)中线性"尾部"相对应的晶体的部分,源于表面扩散可以忽略,只有源于缺陷的侧向扩散才起重要作用。固体中扩散物种的浓度既取决于侧向传播的体扩散系数,也取决于沿缺陷的扩散系数。任何有关浓度的方程的形式,就都将涉及扩散系数的相对大小和缺陷的间距。因此,并非简单地用一个普适的公式就可以适用于所有的情况。

在一个包含位错的晶体中,Fick 定律成立的可能性大小取决于缺陷间的间距。如果这个间距比扩散长度 $(Dt)^{1/2}$ 大得多的话,这里 D 是体扩散系数,Fick 定律就成立,存在一个有效的扩散系数 D_{eff},它由下式给出:

$$D_{eff} = D(1 - f_s) + D_d f_s$$

式中,D_d 是沿着位错的扩散系数;f_s 是位错扩散所涉及的位置分数。(分数 f_s 有时被写作 f_t,后者是指扩散原子在位错周围所耗的时间分数。)在一个普通固体中,f_s 的大小是 10^{-8} 数量级,所以只有在低温体扩散弱的时候,D_d 才对扩散系数的测量值(有效值)有显著贡献,即使 D_d 的值是体扩散系数值的 10^3 或 10^4,扩散系数仍然是

244

$$D_{eff} = D(1 - 10^{-8}) + (D \times 10^4)10^{-8}$$
$$\approx (1 + 10^{-4})D$$

位错可以吸引大量的杂质、空位、自间隙，它们借由结合能 Δg_b 被约束于位错芯。在较高的温度下，它们将被释放，并且变得可以自由地对整体扩散作出贡献，以致可写成

$$D_{eff} = D(1 - f_s) + D_d f_s \exp\left(-\frac{\Delta g_b}{kT}\right)$$

这与考虑晶界扩散的情况相类似。晶界对有效扩散系数的贡献可以写成

$$D_{eff} = D(1 - f_s) + D_{gb} f_s$$

式中，D_{gb} 是晶界扩散系数，假设扩散长度 $(Dt)^{1/2}$ 比晶粒尺寸大得多。对扩散方程的解现在必须考虑从表面、沿晶界向下的扩散对体扩散的影响，以及晶界侧向扩散对体扩散的影响。在这种情况下，一维的解适合于扩散物质的薄层，式(5.4)变成

$$D_{gb}\delta = 1.322\left(\frac{-\mathrm{d}\ln c}{\mathrm{d}x^{6/5}}\right)^{-5/3}\left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}$$

式中，D_{gb} 是晶界扩散系数；δ 是晶界宽度；D 是体扩散系数；c 是在经历时间 t 后距离表面深度为 x 处的扩散物浓度。当体积扩散与晶界垂直时，项($\mathrm{d}\ln c/\mathrm{d}x^{6/5}$)是 $\ln c$ 与 $x^{6/5}$ 关系曲线的斜率，因此，由这样一个曲线就可以得到 $D_{gb}\delta$ 值。请注意，晶界扩散系数并不能直接导出，只是以扩散系数与晶界宽度乘积的形式给出。还有，为了确定 D_{gb}，体扩散系数也必须已知。

其他用来确定晶界扩散系数的解，利用不同的假设也已经得出。当晶界分为两个不同的相时，情况会更复杂。这些特殊的专题已超出本导论性专著的范围(详细的讨论请见本章扩展阅读。)。

5.12 在非晶态和玻璃固体中的扩散

245

对于非晶态固体，如氧化物玻璃和玻璃状非晶态金属，其扩散系数的测量可以采用适用于晶体测量的任何方式。这样，就有可能获得比如硅酸盐玻璃中碱金属、碱土金属的扩散系数，或者是非晶合金中的金属杂质的扩散系数。不像在晶体中的扩散，在非晶态固体中的扩散系数往往会随时间改变，这是由在扩散实验温度下无定形状态的弛豫所致。

广义上讲，扩散系数以类似 Arrhenius 方程的方式随温度变化而变化，这可以证明扩散物种是通过越过一个能垒而移动，就像是在晶体中的情况那样。然而，该能垒比之晶体中的情况会有较少的规律性(图 5.23)。而且，很难用这些扩散的结果去说明原子运动的机制，尽管玻璃中的原子可以被描述为“间隙状”(如果它们出现在玻璃网状的相对开放的部分)，或者描述为“置换状”(如果它们必须要进入网状部分)。对于晶体来说，澄清扩散机制的原子模拟技术已经非常成功，看来原子层次的研究将有可能澄清玻璃和非晶合金中的扩散机制，虽然在定义原子相互作

用势和总结在不重复基体中的相互作用中仍然存在不少问题。

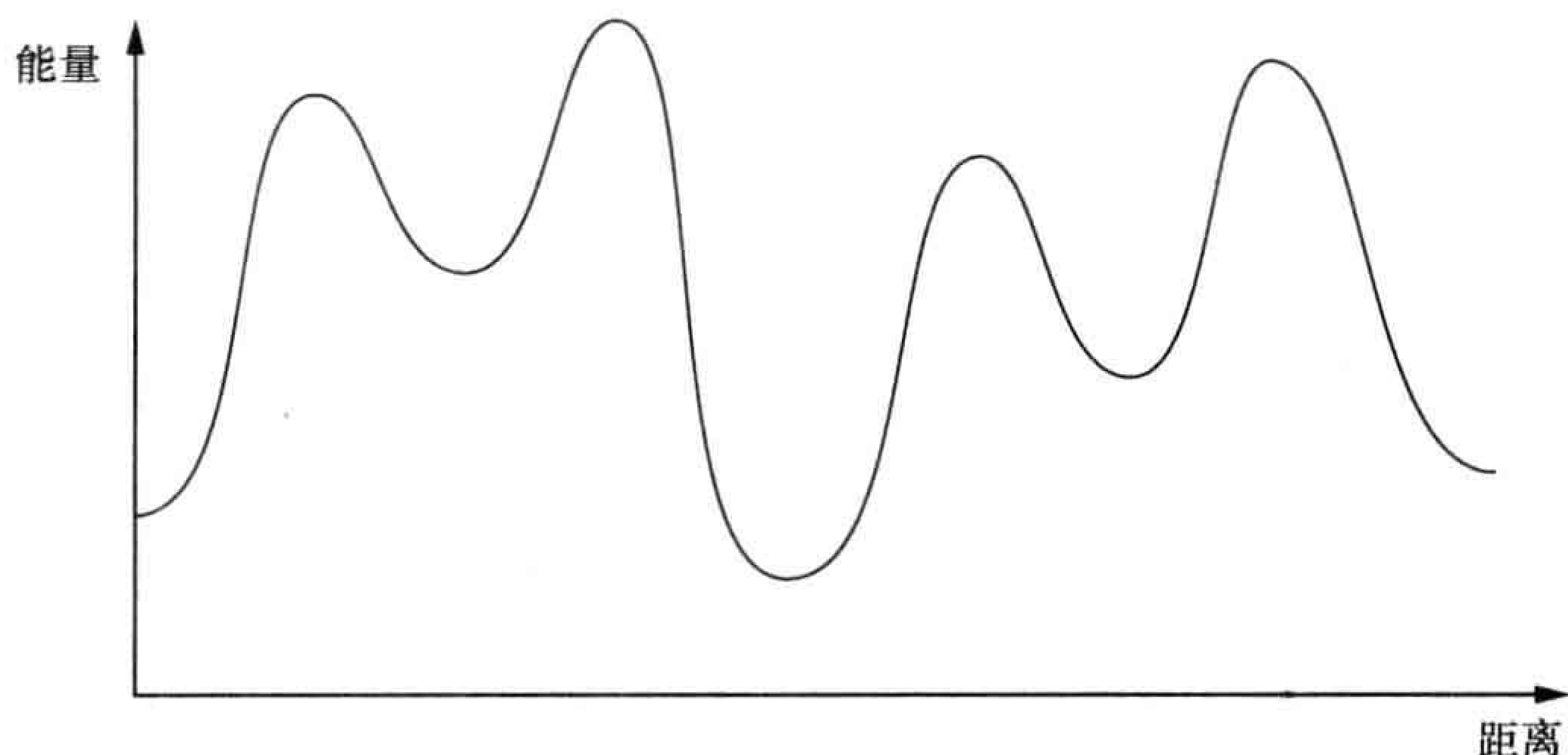


图 5.23 在玻璃或者非晶态固体中的不规则扩散能垒

5.13 引言问题的解答

✦什么是体扩散?

体扩散是指穿过固体体相所进行的原子传输。它也称为晶格扩散或块体相扩散。在非晶态或者玻璃态固体中,以及在立方晶体中,沿所有方向的扩散速率是相同的,从而称为各向同性。在所有其他晶体中,体扩散速率取决于扩散方向,从而是各向异性的。体扩散通常比短路扩散慢得多,短路扩散是指沿着材料中的二维或三维缺陷的扩散。

246

✦缺陷如何影响固体中的扩散?

原子通过固体发生扩散的能力常常由缺陷的数量决定。从几何原因看,一个原子尽管可以有能力在不同位置间容易地跳动,但如果目标位置被一个原子占据,那么它就不能发生移动。这意味着为了使普通的原子全部发生扩散,就需要大量的空隙存在。(一个例外是环形扩散机制,这种机制看来在某些固体中起作用。)间隙原子的扩散显然需要间隙型缺陷的存在。杂质,或者是置换式的或者是间隙式的,均受到相同约束的控制。通常有理由说,通过一个完美单晶的体扩散由点缺陷主导,杂质和内禀缺陷二者都起作用。扩散速率随着缺陷存在的数量呈正比增加也是对的。

✦温度如何影响固体中的扩散?

扩散系数总是随温度的升高而增大。这个变化通常借由 Arrhenius 方程来表示:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中:R 是摩尔气体常数;T 是热力学温度(K);D_0 是一个常数,通常称为指前因

子、频率因子、或者(偶尔称作)扩散系数;E_a称作扩散活化能;D 是被测量的扩散系数。如果 Arrhenius 方程成立,$\ln D$ 与 $1/T$ 间的函数图像就是一条直线。弯曲的曲线表明,在扩散物种与环境之间发生着复杂的相互作用,而且扩散并不是一个随机的过程。

问题和练习

快速测验

1. 穿过晶体结构的扩散被称作:
(a) 示踪扩散;
(b) 体扩散;
(c) 自扩散。

2. 短路扩散指的是沿什么路径的扩散?
(a) 缺陷;
(b) 沟道;
(c) 平面。

3. 扩散剖面图是什么图形?
(a) 浓度与时间;
(b) 浓度与距离;
(c) 距离与时间。

247

4. 为了从扩散剖面图中得到扩散系数,用:
(a) Fick 第一定律;
(b) Gruzin 公式;
(c) 扩散方程。

5. 空位扩散指的是
(a) 原子与空位的扩散;
(b) 不涉及原子的扩散;
(c) 缺陷的扩散。

6. 相关系数对下述什么作补偿?
(a) 非随机扩散;
(b) 杂质含量;
(c) 缺陷浓度。

7. 扩散的活化能可以用下述什么函数来确定?
(a) $\ln c$ 与 $1/T$;

(b) $\ln D$ 与 T；

(c) $\ln D$ 与 $1/T$。

8. 扩散方程的几何因子为下述什么作补偿？

(a) 存在的缺陷类型；

(b) 扩散原子的尺寸；

(c) 晶体结构。

9. 用少量的 TiO_2 中的 Ti 掺杂来替换 MgO 中的 Mg，那么 Mg 的扩散系数会怎么变？

(a) 减少；

(b) 增加；

(c) 不变。

10. 双极扩散指的是涉及什么的扩散？

(a) 极性晶体；

(b) 非晶态固体；

(c) 带电粒子。

248

计算和问题

1. 放射性元素 ^{22}Na 被涂在一块玻璃试样中，制成扩散偶（参见图 5.2），在 411℃下加热 4 h。垂直于表面的放射性由下表给出。计算玻璃中 ^{22}Na 的示踪扩散系数 D^*。

放射性活度/(计数·s^{-1})	距离/μm
2.239×10^5	80
1.122×10^5	90
3.311×10^4	100
1.549×10^4	110
3.981×10^3	120
1.479×10^3	130
3.020×10^2	140

数据改编自 E. M. Tanguep Njiokop and H. Mehrer, *Solid State Ionics*, **177**, 2893—2844 (2006)。

2. 下面所列表示的是到达的最后位置，以跳动的步长 a 为单位，在 100 个原子的随机跳动中，每一个跳动 200 次。如果每一次跳动的时间是 10 s。跳动距离 a 是 0.3 nm，估计以(a) $a^2\ s^{-1}$ 和(b) $m^2\cdot s^{-1}$ 表示的扩散系数。

{0},{12},{−14},{4},{4},{8},{8},{−12},{−24},{16},{−8},
{−12},{−6},{14},{14},{18},{−4},{10},{6},{4},{−30},{−8},
{16},{−14},{12},{0},{−6},{0},{−6},{14},{8},{−6},{6},
{−22},{6},{−2},{−18},{−10},{18},{−6},{2},{4},{−4},{−6},
{0},{−10},{20},{−2},{12},{−10},{−4},{−12},{8},{−8},{−6},
{−18},{8},{30},{6},{0},{−12},{10},{−2},{−16},{30},{−14},
{−12},{8},{0},{−26},{4},{8},{26},{14},{−18},{−4},{−4},
{−12},{−16},{10},{14},{2},{12},{0},{6},{8},{20},{12},
{10},{−16},{14},{10},{22},{10},{6},{12},{0},{4},{0},{20}

3. 利用第 2 题的数据,如果振动频率是 10^{13} Hz,扩散温度是 1200 K,试估计扩散的活化能。

4. NaCl 晶体中的空缺分数 n_v/N 是基于大量 Schottky 缺陷的存在,在 1000 K 下是 5×10^{-5}。在此温度下的一次扩散实验中,Na 的自扩散的活化能测得是 173.2 kJ·mol^{-1}。确定扩散离子必须越过的能垒。

5. ^{22}Na 在玻璃中的放射性示踪扩散系数由下表给出,试估计扩散活化能。

T/K	D^*/($m^2\cdot s^{-1}$)
400	1.16×10^{-19}
450	2.08×10^{-18}
500	3.63×10^{-17}
550	2.81×10^{-16}
600	2.10×10^{-15}
650	1.03×10^{-14}
700	3.19×10^{-14}

数据改编自 E. M. Tanguep Njiokop and H. Mehrer, *Solid State Ionics*, **177**, 2893—2844 (2006)。

6. 利用第 5 题的数据,计算在什么温度下(℃)加热 2 h 后渗透深度可达到 5 μm。 249

7. 类比空位扩散,试导出纯材料中的间隙扩散的公式:

$$D=\gamma a^2\nu\exp\left(-\frac{\Delta H_v}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

8. 放射性元素 ^{18}O 在 900℃ 下扩散 48 h 进入氧化锌的多晶颗粒。扩散的剖面有一个被标记的尾巴,表明发生了广泛的晶界扩散。对于渗透剖面图的尾巴,放射性同位素的浓度随深度的变化由下表给出。如果 900℃ 下的体扩散系数是 $5.53\times10^{-21}\,m^2\cdot s^{-1}$,晶界宽度是 1 nm,试计算 ^{18}O 的晶界扩散系数 D_{gb}。

^{18}O 浓度/(%)	距离/μm
1.850	0.21
2.118	0.175
2.387	0.15
2.656	0.125
2.925	0.10

数据改编自 A. C. S. Sabioni et al., *Materials Research*, **6**, 173—178(2003)。

9. 利用下面的数据，画出 Al 扩散进入平面三明治型扩散偶 Al_2O_3(刚玉)中浓度剖面从 0 到 1×10^{-6} m 的图像：$c_0=10$，$t=100$ h，在 1610℃下的 $D=8\times10^{-20}\ m^2\cdot s^{-1}$。

10. 利用下面的数据，画出^{65}Zn 扩散进入三明治型的扩散偶 ZnO 中残余放射性从 0 到 1×10^{-3} m 范围内的图像：$A_r(0)=10000$，$t=29$ h，在 1300℃的 $D=2.7\times10^{-12}\ m^2\cdot s^{-1}$。

250

11. 利用下面的数据，画出 Fe 扩散进入平面三明治型扩散偶 TiO_2 中浓度剖面从 0 到 2×10^{-3} m 的图像：$c_0=600$，$t=300$ s，在 800℃的 $D=2\times10^{-10}\ m^2\cdot s^{-1}$。

12. 利用下面的数据，画出^{63}Ni 扩散进入平面三明治型扩散偶 CoO 中残余放射性从 0 到 1×10^{-5} m 的图像：$A_r(0)=100$，$t=30$ min，在 953℃的 $D=1.56\times10^{-14}\ m^2\cdot s^{-1}$。

扩展阅读

扩散的经典理论见：

J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1975.

J. S. Kirkaldy and D. J. Young, *Diffusion in the Condensed State*, Institute of Metals London, 1987.

A. D. Le Claire, Diffusion, in *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 4, N. B. Hannay, Ed., Plenum, New York, 1976, Chapter 1.

J. Philibert, *Atom Movements*: *Diffusion and Mass Transport*, translated by S. J. Rothman, Les Editions de Physique, F-91944 Les Ulis, 1991.

短路扩散在下面文献中有所描述：

A. Atkinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1307—1310(1990).

I. Kaur and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Ziegler, Stuttgart, 1988.

有关随机运动与扩散间关系的讨论以及计算实例见：

S. Wolfram, *A New Kind of Science*, Wolfram Media Inc., Champaign, IL 61820, 2002, Chapter 7.

在玻璃以及非晶态材料中的扩散见：

R. S. Averback, *Mat. Res. Soc. Bull.*, **XX**(11), 47—52(1991).

E. M. Tanguep Njiokep and H. Mehrer, *Solid State Ionics*, **177**, 2839—2844 (2006).

在半导体中的扩散(包括 AsSb)见：

H. Bracht, *Mat. Res. Soc. Bull.*, **25**(6), 22—27(2000).

H. Bracht, E. E. Haller, and R. Clark-Phelps, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 393—396 (1998).

H. Bracht, S. P. Nicols, W. Walukiewicz, J. P. Silveira, F. Briones, and E. E. Haller, *Nature*, **408**, 69—72(2000).

第6章　绝缘体中的本征和非本征缺陷：离子电导

251

✦为什么离子导体对于电池运行至关重要？

✦氧传感器是如何工作的？

✦什么是燃料电池？

本章主要讨论绝缘晶体中的缺陷。这些化合物的特征是，其离子具有强的和单一的起支配作用的价态。它们不容易被氧化和还原，而且以通常金属族［第1族(Na、K等)，第2族(Mg、Ca等)，第3族(Al、Sc等)］金属为代表。这些金属的化合物通常是完全化学计量的。在纯化合物中，点缺陷被限制在空位、间隙原子或替代原子，而且除了很少的特殊情况之外，缺陷数量是很低的。这样的固体被用于各种领域，但本章重点讨论离子电导和离子传输的应用梗概。

6.1　离子电导

6.1.1　固体中的离子电导

在固体范围内，离子电导指的是在外加电场作用下，离子通过固体的穿越能力。高离子电导对电池和相关器件的运行是极为重要的。在前面的概述中(参见第2.4节)已经指出，本质上讲电池由阳极和阴极两个电极组成，阳极有电子从电池里边移出，阴极有电子从电池外面移入。这样，电子就在阳极区域产生，然后，在进入阴极之前，沿外电路运动，产生一个有用的功能。在电池内部阳极和阴极是被电解质分离的。借由离子跨越电解质运动，电路在电池内部是闭合的。电池结构的一个关键部件是一个可以支持离子传导，但是不支持电子传导的电解质。

252

电池的输出决定于构成阳极和阴极组分的浓度和Gibbs自由能。因此，电池技术也是许多传感器工作的基础。

为了电池能提供一个合理的功率输出，电解质的离子电导必须足够大。历史上，使用液体电解质可以达到这个目的。然而，在过去的25年里，使用固体电解质的电池和相关设备的生产越来越受到重视。把固体电解质应用在采用液体电解质会出现问题的场合，既牢靠又理想。需要克服的首要技术问题就是获得穿越固体的高离子电导。

在实现这个目的的过程中，应用了三大类材料。在第一类材料中，即使在完全计量化合物中，离子电导也很高，足以能在器件中使用，因为正离子和负离子的亚结构是可动的，其性质就像被捕集在固体基体中的液相；第二类材料具有像开放沟道那样的结构特征，允许离子容易传输；第三类材料的离子电导很低，必须靠增加缺陷，典型的是掺杂，来提高离子电导。这些缺陷增强了离子传输。

所有这些类型的材料优化的结果，已生产出不亚于溶液中正常发现的离子电导足够大的固体（图 6.1）。这一类材料有时被称为超离子导体，需要注意的是，快离子导体和固体电解质不能与金属超导体混为一谈，后者传输的是电子和空穴而不是离子，并且运行机制也完全不同。

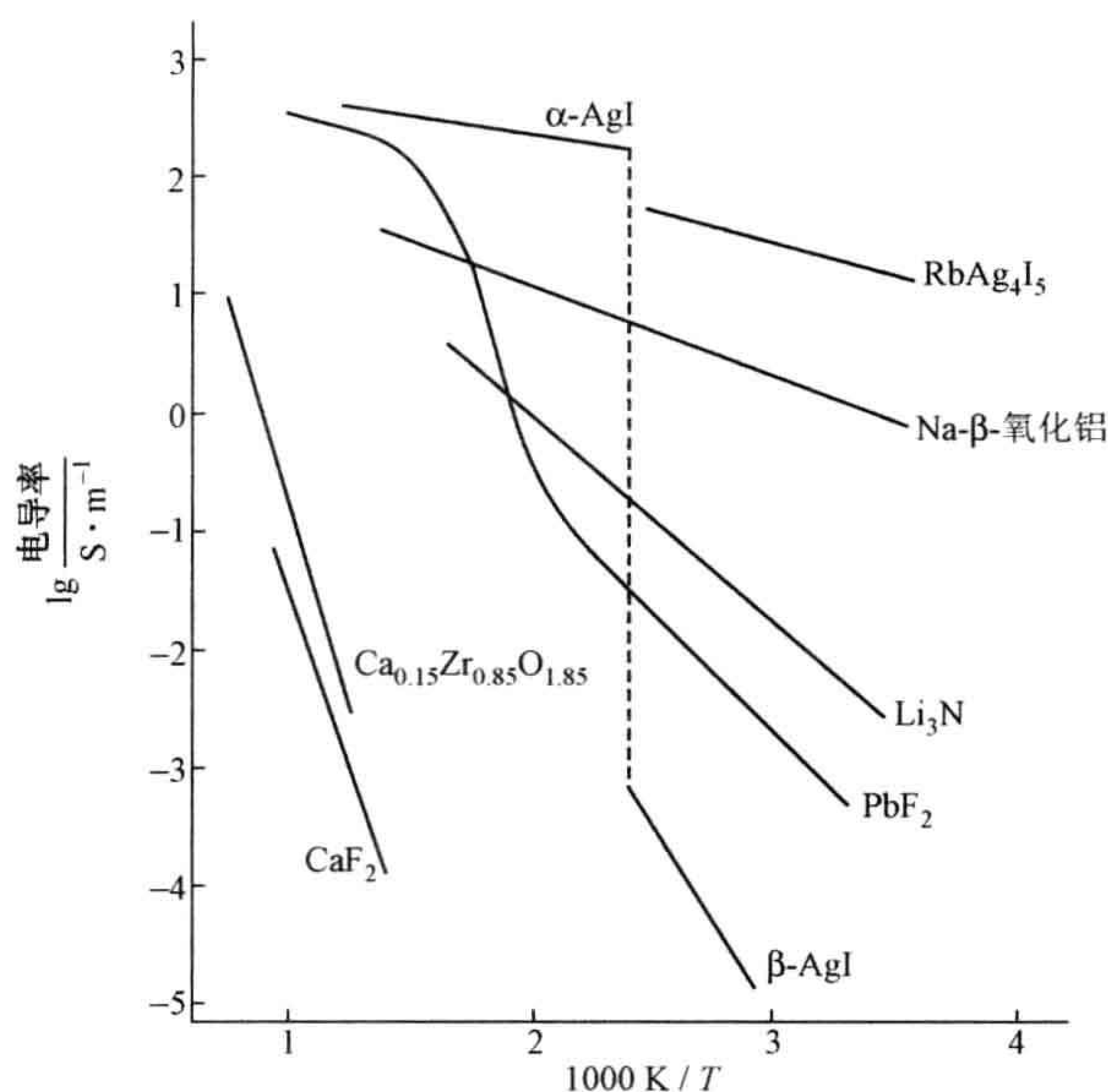


图 6.1 几种快离子导体的电导率与温度倒数的函数关系

6.1.2 基础概念

一种材料的电导率由带电粒子的运动构成：正离子、负离子、电子或空穴。由于 i 型带电粒子穿越某种固体的运动引起的电导率，可由下式给出：

$$\sigma_i = c_i q_i \mu_i$$

式中，σ_i是电导率（$\Omega^{-1} \cdot m^{-1} = S \cdot m^{-1}$）[①]；$c_i$是单位体积的带电粒子的数量（粒子数 $\cdot m^{-3}$）；q_i是粒子的带电量（C），μ_i是粒子的迁移率（$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$）。当几种不

① 注意：许多出版物在表示结果时用 cm 而不是 m 为单位。为了把电导率从 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$换算到 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$，需要将结果乘以 100。相反，只需要将结果除以 100。

同的粒子对整体电导率有贡献时，总电导率 σ 简单地就是各项贡献之和：

$$\sigma = \sum \sigma_i$$

253　单独由离子迁移实现电传导的材料的电导率，可由下式给出：

$$\sigma = c_a q_a \mu_a + c_c q_c \mu_c \tag{6.1}$$

式中，σ 是电导率；c_a、c_c 分别是可移动负离子和正离子的浓度；q_a、q_c 分别是两种离子的带电量；μ_a、μ_c 分别是两种粒子的迁移率。离子的带电量通常写作 Ze，其中 Z 是离子价，e 是电子电量。于是公式(6.1)可写成

$$\sigma = c_a Z_a e \mu_a + c_c Z_c e \mu_c$$

能分摊给每个离子的电导率的分数称为它们的迁移数，并由下式定义：

$$\sigma_c = t_c \sigma$$

$$\sigma_a = t_a \sigma$$

254　式中，σ_c 和 σ_a 分别是正离子和负离子的电导率；t_c 和 t_a 分别是正离子和负离子的迁移数。其间存在下述关系：

$$\sigma = \sigma(t_c + t_a)$$

$$t_c + t_a = 1$$

迁移数是固体的一个很重要的特性。电池中用作电解质的材料需要有正离子，特别是 Li^+ 或者 Na^+，它们的迁移数需要接近1；而在燃料电池里的电解质需要 O^{2-} 或 H^+，在燃料电池的工作温度下，它们的迁移数也需要接近1。

在密排结构而没有明显开放沟道的固体中，迁移数取决于所存在的缺陷，这一特征可以由大多数离子卤化物很好地说明。锂金属卤化物的特点是其中 Li^+ 的小迁移率，通常借助由 Schottky 缺陷产生的空位来迁移，并且其中 t_c 接近1。类似地，正离子亚晶格具有 Frenkel 缺陷的银卤化物的 t_c 接近1。钡卤化物和铅卤化物都有大尺寸的正离子，且在负离子亚晶格中存在 Frenkel 缺陷，因此仅显示出负离子迁移性，且迁移数 t_a 接近1。碱金属卤化物 NaF、NaCl、NaBr 和 KCl 中的 Schottky 缺陷占优势，且其中的正离子和负离子具有相近的尺寸，因此负离子和正离子二者对离子电导率都有贡献，而且迁移数取负离子、正离子迁移数的中间值。
255

在氧化物中，情形由存在的缺陷决定，因此也由成分、温度和周围的氧分压决定（参见第7章）。氧化钙稳定的氧化锆以及类似的材料，在温度高于700℃时，t_a 接近1。类似地，钙钛矿型结构氧化物，包括那些采用钙铁石型结构（参见第4.9节）的氧化物，在温度高于使空缺无序的温度时，表现为氧的 t_a 接近1。许多取烧(焦)绿石($A_2B_2O_7$)型结构的氧化物在较高氧压下，表现高氧离子电导率，并且 t_a 接近1。上述后一个特性以及决定迁移数大小的复杂性，可由非化学计量相 $Lu_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}$ 来说明。在化学计量相 $Lu_2Ti_2O_7$ 中，氧离子迁移数 t_a 在高氧分压条件下接近1，而在低氧分压下急速降低。轻微富镥相 $Lu_{2.096}Ti_{1.904}O_{6.952}$ 和

$Lu_{2.286}Ti_{1.714}O_{6.857}$则截然不同，它们的负离子迁移数接近1，并且与周围的氧分压无关（图6.2）。

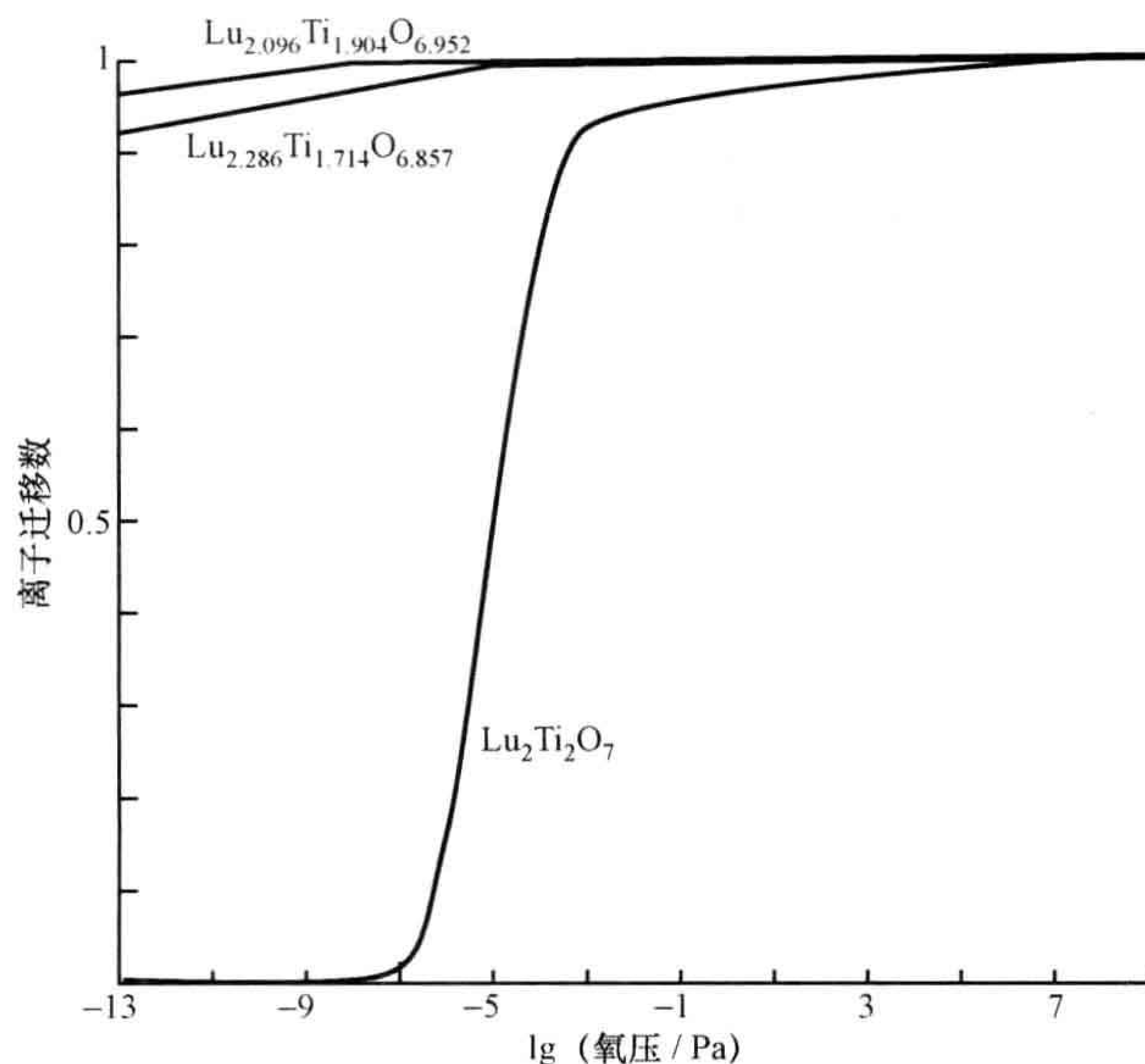


图6.2 焦绿石相中氧离子电导率的离子迁移数

［数据摘自：A. V. Shlyakhtina, J. C. C. Abrantes, A. V. Levchenko, A. V. Knot'ko, O. K. Karyagina, and L. G. Shcherbakova, *Solid State Ionics*, **177**, 1149—1155(2006)。］

在许多过渡族金属氧化物和硫化物中，离子电导由电子电导增强，并且迁移数需考虑电子和空穴的贡献。这些混合导体将在第8.8节中介绍。

6.2 离子电导的机制

6.2.1 随机行走模型

离子电导可以用与扩散相类似的随机行走方程描述。为简化，采用一维模型，沿$+x$方向存在一个电场，一个离子可以沿着或逆着电场方向跳动。与简单扩散的情况不同，能垒被外加的电场调制，使它在一个方向变低而另一个方向升高。对于正常电量为Ze的离子，一个方向的能垒降低为$\frac{1}{2}ZeaE_v$而另一个方向则增加相同的量，其中a是离子跃迁的距离，而E_v是电场强度（图6.3）。需要注意的是，因为在这种模型中离子依然沿两个方向跳动，只是向左或向右跳动的概率发生变化。对于正离子来说，沿着电场方向跳动的可能性大于逆着电场方向跳动的可能性，对于负离子来说，情况正好相反。分析修改后的随机行走方程发现，大量离子N从平

面界面出发到达的最终位置的曲线将仍然符合正态分布形式。然而，峰值(或平均)将偏离 0，因此平均来讲，正负离子朝相反的方向移动(图 6.4)。

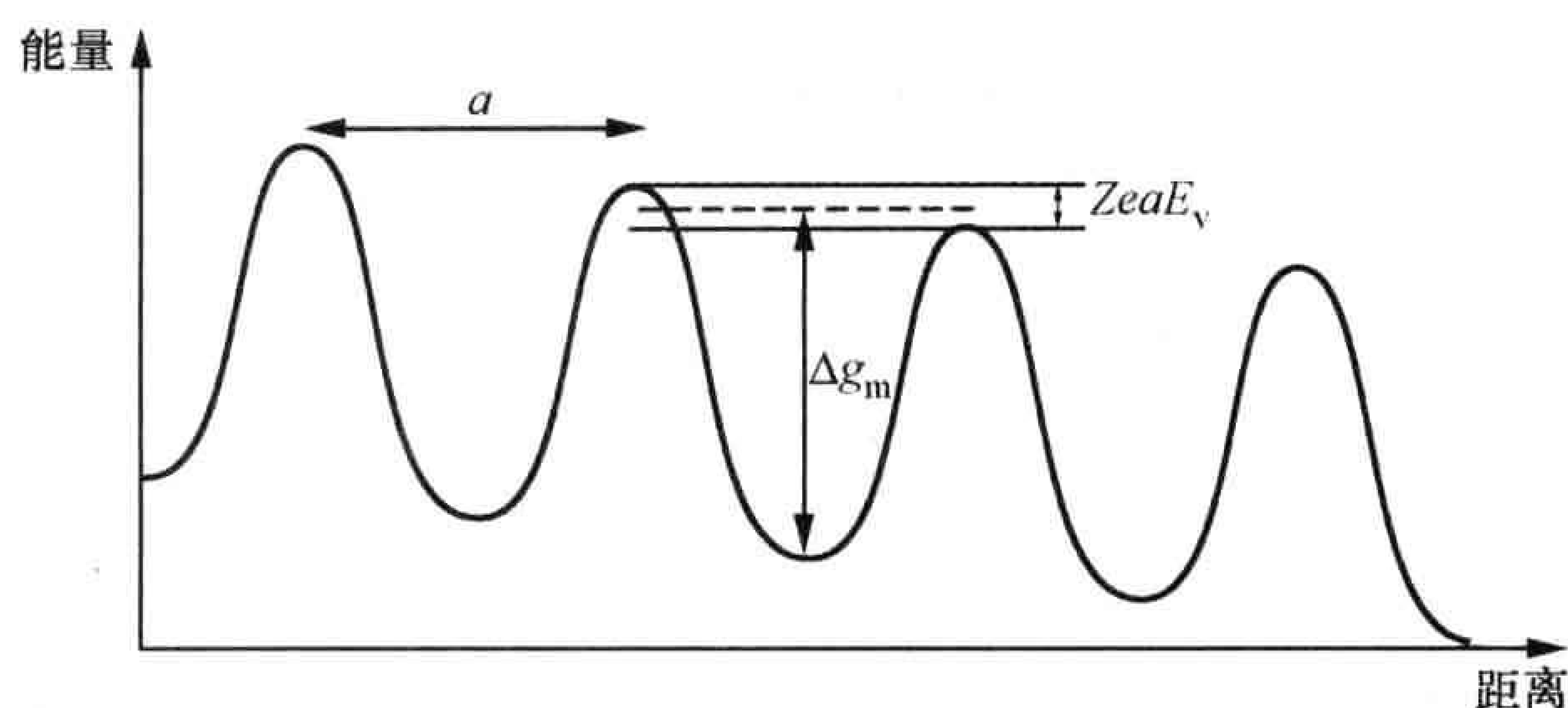


图 6.3　在电场存在的情况下，扩散离子需要越过的能垒示意图

距离 a 表示稳定位置之间的跳动距离；Δg_m 表示能垒的平均高度。

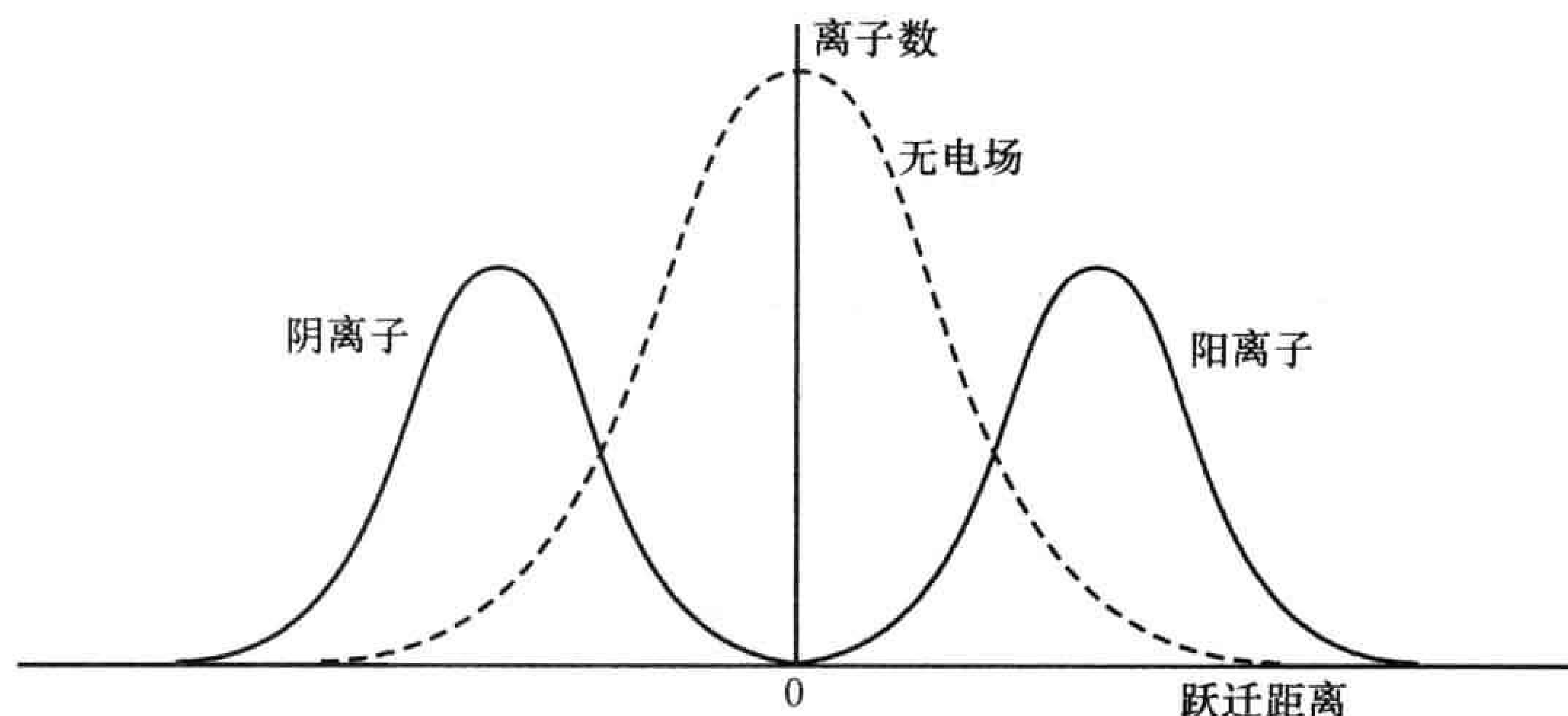


图 6.4　离子电导的分布曲线

没有外加电场时的随机行走扩散是虚线。存在外加电场时，分布曲线分裂成两部分，一部分是正离子的，另一部分是负离子的，每条曲线相对于原始曲线都发生偏离。

256　一个离子在电场有利方向每秒跳动的次数，可像之前(参见第 5.7 节)一样进行分析，并得到公式

$$\Gamma_{+} = \nu\exp\left[-\frac{\left(\Delta g_m - \frac{1}{2}ZeaE_v\right)}{kT}\right]$$

式中，在没有外加电场时迁移的能垒是 Δg_m；存在外加电场时的能垒是 $\left(\Delta g_m - \frac{1}{2}ZeaE_v\right)$；$\nu$ 是离子在稳定位置的试图跳动频率或振动频率；k 是 Boltzmann 常数；

257　T 是热力学温度(K)。向相反方向成功跳动的次数由下式给出：

$$\Gamma_{-} = \nu\exp\left[-\frac{\left(\Delta g_m + \frac{1}{2}ZeaE_v\right)}{kT}\right]$$

式中，迁移的能垒是 $\left(\Delta g_m + \frac{1}{2}ZeaE_v\right)$。

沿电场方向的整体跳动速率是$(\Gamma_{+}-\Gamma_{-})$，因为沿电场方向的离子的净速度v，由净跳动速率乘以每次跳动的运动距离给出，从而可以写成

$$v=\nu a\exp\left[-\frac{\left(\Delta g_{m}-\frac{1}{2}ZeaE_{v}\right)}{kT}\right]-\exp\left[-\frac{\left(\Delta g_{m}+\frac{1}{2}ZeaE_{v}\right)}{kT}\right]$$

$$=\nu a\exp\left(-\frac{\Delta g_{m}}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{ZeaE_{v}}{2kT}\right)-\exp\left(-\frac{ZeaE_{v}}{2kT}\right)\right]$$

由于电导性实验中的电场强度，$ZeaE_{v}$比kT小，所以

$$\left[\exp\left(\frac{ZeaE_{v}}{2kT}\right)-\exp\left(\frac{-ZeaE_{v}}{2kT}\right)\right]\approx\frac{ZeaE_{v}}{kT}$$

且v可以写成

$$v=\left(\frac{\nu Zea^{2}E_{v}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta g_{m}}{kT}\right)$$

离子的迁移率μ，定义为当E_{v}取单位值时的速度，所以

$$\mu=\left(\frac{\nu Zea^{2}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta g_{m}}{kT}\right)$$

考虑到不同的晶体结构，通常在公式中加入几何因子γ：

$$\mu=\left(\frac{\gamma\nu Zea^{2}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta g_{m}}{kT}\right)$$

以μ代入电导率公式，得 **258**

$$\sigma=cZe\mu$$

$$=\left(\frac{\gamma c\nu a^{2}Z^{2}e^{2}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta g_{m}}{kT}\right)$$

式中，γ是考虑不同扩散的几何因子；c是晶体中移动离子的浓度；a是跳动距离；Ze是离子电量；ν是试图跳跃的频率；k是 Boltzmann 常数；T是热力学温度(K)；Δg_{m}是从一个稳定位置迁移到另一个稳定位置需要克服的能垒高度。

能垒高度项通常会分写为两部分，即

$$\Delta g_{m}=\Delta h_{m}-T\Delta s_{m}$$

包含几何因子的熵项部分可以写为

$$\sigma=\left(\frac{\gamma c\nu a^{2}Z^{2}e^{2}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta h_{m}}{kT}\right) \tag{6.2}$$

式中，Δh_{m}是迁移焓。这个方程表现了 Arrhenius 型行为

$$\sigma T=\sigma_{0}\exp\left(-\frac{\Delta h_{m}}{RT}\right)$$

式中，σ_{0}是常数。这个方程通常写成以下更普遍的形式：

$$\sigma T=\sigma_{0}\exp\left(-\frac{E_{a}}{RT}\right) \tag{6.3}$$

式中，E_a被称为传导的活化能；R是摩尔气体常数。$\ln(\sigma T)$关于$1/T$图像的斜率是一个与活化能有关的量（图6.5）。提请注意的是，在很多发表的论文中，活化能由$\ln\sigma$关于$1/T$图像的斜率导出。对式(6.3)两边取对数，得

$$\ln(\sigma T) = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln\sigma + \ln T = \ln\sigma_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$\ln T$不是常数，而是在温度范围内变化的。因此，即使$\ln\sigma$-$1/T$图像有利于比较，但由这些图像的斜率不能给出由迁移能垒高度测出的，或与以扩散研究确定的等价的活化能，正如下面一节所述。

259

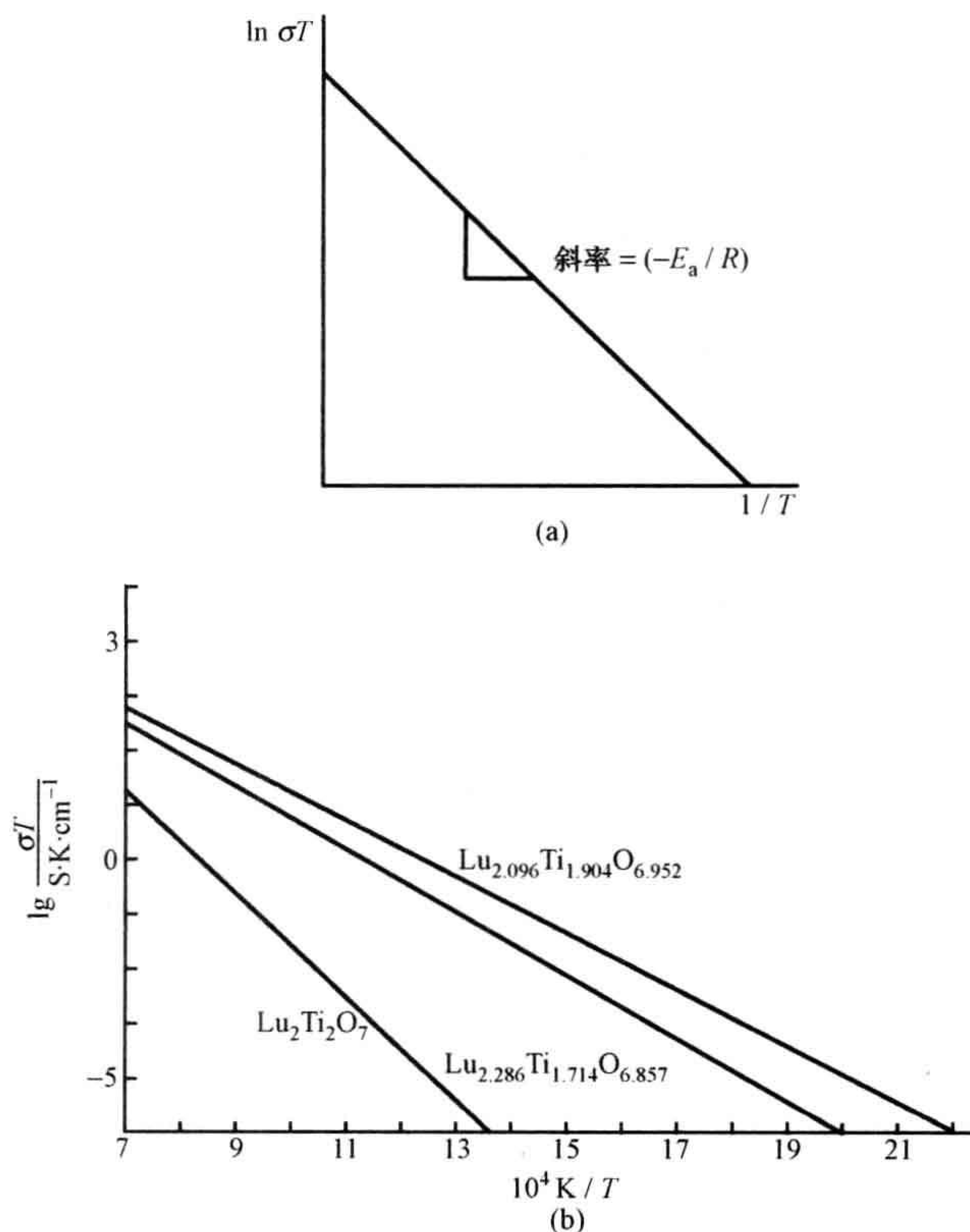


图6.5　晶体中关于离子电导的$\ln(\sigma T)$关于$1/T$的Arrhenius图像

(a) 用于得到迁移活化能的直线图像；(b) 烧(焦)绿石相$Lu_2Ti_2O_7$，$Lu_{2.096}Ti_{1.904}O_{6.952}$和$Lu_{2.286}Ti_{1.714}O_{6.857}$的实验结果。[数据来自 A. V. Shlyakhtina, J. C. C. Abrantes, A. V. Levchenko, A. V. Knot'ko, O. K. Karyagina, and L. G. Shcherbakova, *Solid State Ionics*, **177**, 1149—1155(2006)。]

6.2.2　离子电导率与扩散系数间的关系

如果离子导电性和离子扩散二者均由相同的随机行走机制发生，则可以推导自扩散系数 D 与离子电导率 σ 间的关系。在最简单的情况下，假设沿 x 轴一维扩散和以上两个过程都涉及相同的能垒 Δg_{m} 和跳动距离 a（参见图 5.21b 和图 6.3）。这种情况下的扩散系数是 **260**

$$D = \gamma\nu a^2 \exp\left(-\frac{\Delta g_{\mathrm{m}}}{kT}\right)$$

同时，迁移率由下式给出：

$$\mu = \left(\frac{\gamma\nu Zea^2}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta g_{\mathrm{m}}}{kT}\right)$$

导出 Nernst-Einstein（能斯特-爱因斯坦）方程：

$$D = \frac{\mu kT}{Ze}$$

式中 Ze 是移动离子的电量。一个离子的离子电导率是

$$\sigma = \left(\frac{\gamma c\nu a^2 Z^2 e^2}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta g_{\mathrm{m}}}{kT}\right)$$

所以 Nernst-Einstein 方程的另一种形式是

$$D = \frac{kT\sigma}{cZ^2 e^2}$$

式中，c 是单位体积的移动离子数；Ze 是离子电量；k 是 Boltzmann 常数；T 是热力学温度（K）。由电导率算出的扩散系数通常写作 D_σ，所以

$$D_\sigma = \frac{kT\sigma}{cZ^2 e^2}$$

这一等式表示，由离子电导率的较为简单的测量便可以确定扩散系数。然而，D_σ 是从假设导电机制利用的随机行走机制导出的，但这种假设可能不是真实的。

海文比（Haven ratio）H_{R}，定义为

$$H_{\mathrm{R}} = \frac{\text{示踪扩散系数}}{\text{电导扩散系数}} = \frac{D^*}{D_\sigma}$$

相关系数 f，由示踪扩散系数和随机行走扩散系数之比来定义（参见第 5.6 节）： **261**

$$f = \frac{D^*}{D_{\mathrm{r}}}$$

令 $D_\sigma = D_{\mathrm{r}}$（不一定总成立），让 H_{R} 与相关系数相等：

$$H_{\mathrm{R}} = f = \frac{D^*}{D_\sigma}$$

当离子电导是基于间隙，电导和扩散二者都由随机运动发生，所以相关系数和海文比 H_{R} 二者都等于 1。一般说来，扩散机制的相关系数不是 1，在这种情况下，D_σ 可

由下式表述：

$$D_\sigma = \frac{fkT\sigma}{cZ^2e^2}$$

式中，f 是适用于扩散机制的相关系数。对于立方结构的空位扩散，

$$D_\sigma = \frac{f_\mathrm{v}kT\sigma}{cZ^2e^2}$$

式中，f_v是空位自扩散的相关系数。对于间隙子扩散，

$$D_\sigma = \frac{f_\mathrm{iy}kT\sigma}{cZ^2e^2}$$

式中，f_iy是适用于间隙子扩散的相关系数。

6.2.3 离子电导率和缺陷

为获得具有高电导率的固体，在晶体中存在高的可移动离子浓度，显然是很重要的[参见式(6.1)]。这意味着存在大量的空位，从而使一个离子的跳动永远是可能的。另外，还需要一个低的迁移焓值，也就是说，空位间有一个低能垒，以便使离子不需要挤过瓶颈。于是理想的结构应该有开放的沟道和大量的空位。

离子电导与扩散之间密切的联系表明，缺陷浓度的影响与前面章节所讨论的一样(参见第 5.8 和 5.9 节)。对于像具有密排结构的氧化物和卤化物晶体，其中并不存在大量的空位，离子电导将受所存在的点缺陷数控制。在非常纯的晶体中，本征缺陷数有可能在高温下超过存在的杂质缺陷。本征区域的 c 值必须反映所存在的本征缺陷的类型，该缺陷又受控于缺陷形成能。方程形式和以前给出的扩散公式类似。对于扩散机制是空位扩散的氯化钠型结构的晶体来说，起作用的本征缺陷是 Schottky 缺陷：

262

$$\sigma_\mathrm{S} = \left(\frac{\gamma\nu a^2Z^2e^2N}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta h_\mathrm{m}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta h_\mathrm{S}}{2kT}\right)$$

263

而对于 Frenkel 缺陷，有

$$\sigma_\mathrm{F} = \left[\frac{\gamma\nu a^2Z^2e^2(NN^*)^{1/2}}{kT}\right]\exp\left(\frac{-\Delta h_\mathrm{m}}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta h_\mathrm{F}}{2kT}\right)$$

高温下的活化能值，将由两部分组成，即对于 Schottky 缺陷，有

$$E_\mathrm{aS} = \Delta h_\mathrm{m} + \left(\frac{\Delta h_\mathrm{S}}{2}\right)$$

而对于 Frenkel 缺陷，有

$$E_\mathrm{aF} = \Delta h_\mathrm{m} + \left(\frac{\Delta h_\mathrm{F}}{2}\right)$$

低温时电导取决于非本征缺陷，通常是杂质。如同扩散的情况，$\ln\sigma T$ 与 $1/T$ 之间关系的 Arrhenius 图在低温区域和高温区域之间将显示一个凸的拐点(图 6.6a)。

缺陷的聚集会产生凹形拐点，而不是凸形拐点（图 6.6b 和 c）。掺杂将起到与前文所述（参见第 5.8 和 5.9 节）的相似作用。这将在第 6.7 节继续讨论。

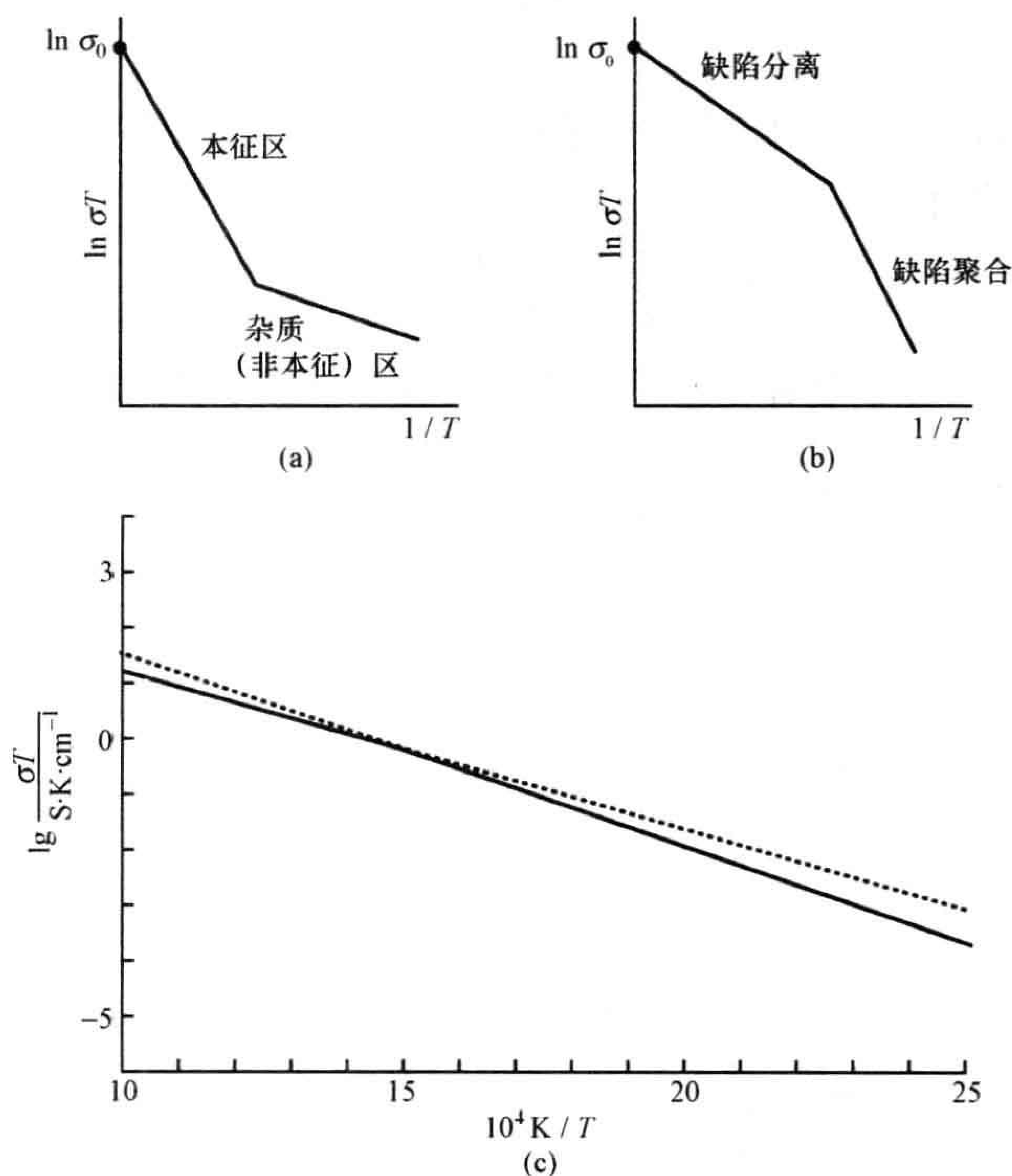


图 6.6 晶体中的 Arrhenius 图

(a) 有少量杂质的接近纯净的晶体；(b) 具有低温缺陷团簇的晶体；(c) 掺杂 10 mol% Nd_2O_3 的 CeO_2 离子电导率，显示缺陷团簇行为[数据引自：I. E. L. Stephens and J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **177**, 669—676(2006)。]。

6.3 阻抗测量

一种离子导体的导电性可以用直流(dc)或交流(ac)两种方法进行评价。直流方法给出电阻 R 和电容 C。交流方法相应的物理量是阻抗 Z，它是针对电流流动的总阻碍特性。阻抗的单位是欧姆(Ω)。阻抗是所加电流频率的函数，有时写作 $Z(\omega)$ 以强调这一点。阻抗用如下的复数量来表示：

$$Z = R + iX$$

式中，R 是阻抗的实部，它与样品的电阻值 R 相等；X 是虚部，它被称为试样的电抗；i 是虚数符号。电抗通常由两个分量组成，一个分量是感抗，X_L：

$$X_L = 2\pi fL = \omega L$$

264　式中，f 是交流电的频率，ω 是角频率，L 是试样的电感。另一个分量是容抗，X_C：

$$X_C = \frac{1}{2\pi f C} = \frac{1}{\omega C}$$

式中，C 是试样的电容。

像氧化物等陶瓷材料的阻抗经常被认为是由一个电阻部分和一个与之并联的电抗部分共同构成(图 6.7a)。这个组合的阻抗是

$$Z = \frac{RX^2}{R^2 + X^2} + \frac{iR^2 X}{R^2 + X^2}$$

理想情况下，电抗只由各电容分量所组成。在这种情况下，阻抗可以写成

$$Z = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2} - \frac{i(R^2 C\omega)}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

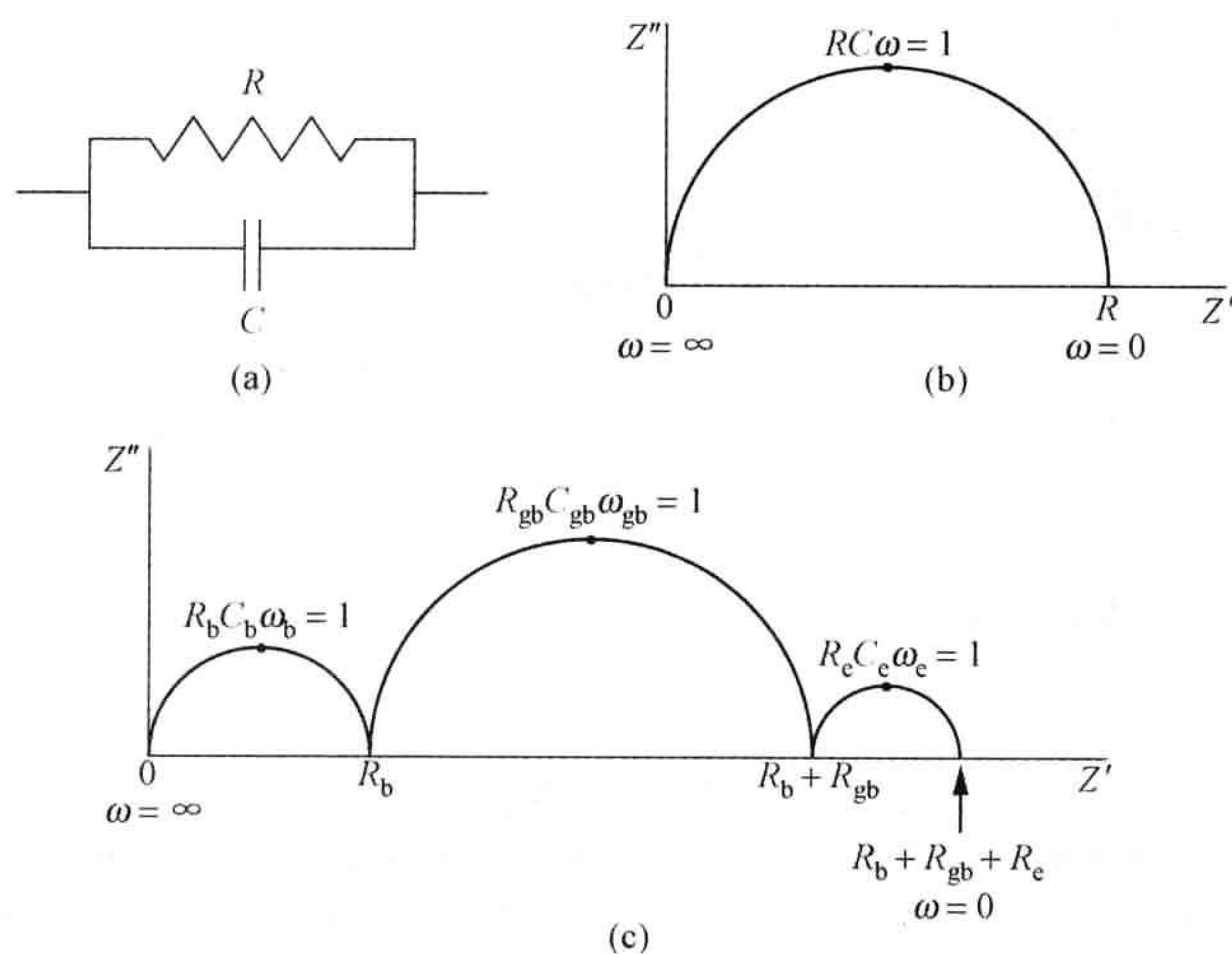


图 6.7　多晶陶瓷试样的复数阻抗

(a) 一个组分的等效电路表示；(b)在(a)中所示等效电路的阻抗谱；(c) 一个典型的陶瓷试样的阻抗谱。每一个半圆形的弧线代表一个如(a)的等效电路组分，其中，最高频率对应着体相的响应，中间频率对应着晶界反应响应，最低频率对应着电极响应。

265　如果把阻抗实部写作 Z'，而把虚部写作 Z''，则有

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

$$Z'' = -\frac{R^2 C\omega}{1 + R^2 C^2 \omega^2}$$

Z' 与 Z'' 间的图像形成了一个半圆形的弧。弧线在 $\omega = \infty$ 时通过原点，在 $RC\omega = 1$ 时通过点 $\left(\frac{1}{2}R, \frac{1}{2}R\right)$，在 R 处与 Z' 轴相交。弧的最大值由 $RC\omega = 1$ 给出(图 6.7b)。在整个频率范围内阻抗随频率的变化被称为阻抗谱。在 Z' 和 Z'' 坐标系中所作的

图通常被称为复平面表示、Nyquist 图或 Cole-Cole 图(虽然后面这两个名称并不是严格准确的术语)。

一个典型的陶瓷试样中包含来自体相、晶界和电极的贡献。每一种贡献均可由一个在 $RC\omega=1$ 取最大值的半圆形弧线来表征,其中电阻、电容和频率的值,直接对应体相、晶界和电极(图 6.7c)。因此,利用阻抗谱,将体相造成的电阻与晶界造成的电阻相分离是容易的。

6.4 电化学电池和电池

离子导体的主要应用之一,是作为电化学电池中的电解质。电化学电池是一种器件(或设备),它能通过氧化还原反应将电能转换为化学能,反之亦然。电化学电池由两个属于良好电子导体的电极(阳极和阴极)与电解质相接触而构成,后者是一个良好的离子导体,但不能是电子导体。一个原电池使用一种自发的化学反应,以产生一个外部电流。原电池(Galvanic cells,伽伐尼电池)在口语中被称为电池(batteries),反映了历史上几个(例如,一组)电池连接在一起,以增加输出功率的事实;原来的"一组原电池"(a battery of galvanic cell)变成了简约的"电池"(a battery)这种说法。

所有电池都是自给自足单元,其中不仅含有化学反应物,而且还具备将化学能转化为电能的能力(图 6.8a)。在电池中,作为内部化学反应的结果而产生的电子,离开阴极通过外部电路做有用功,例如给计算机供电,然后通过阳极重新进入电池。反应是借由离子通过电解质从阳极区域传输到阴极区域来完成的。反过来,电能转化为化学能的过程也是一样。

与这一点不同的是,燃料电池就仅包含能量转换的手段。其化学反应物或燃料(主要是氢或碳氢化合物和氧气),是由外部来提供(图 6.8b)。

由电池或燃料电池产生的电压,即电池电动势,简单地与电池反应的 Gibbs 自由能 ΔG_r 相关,即 **266**

$$\Delta G_r = -nE_{cell}F$$

式中,E_{cell}是电池电动势(V),定义为正;F 是 Faraday 常数;n 是在电池反应中从阳极迁移到阴极的电子的摩尔数。当电极处于它们的标准状态下,自由能变化为标准反应自由能 $\Delta G_r^{\ominus}$,电池电动势就是标准电池电动势 $E^{\ominus}$。在这种情况下,有

$$\Delta G_r^{\ominus} = -nE^{\ominus}F$$

电池产生的电位取决于所存在组分的浓度,此关系可由下式给出: **267**

$$\Delta G_r = -nE_{cell}F = RT\ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

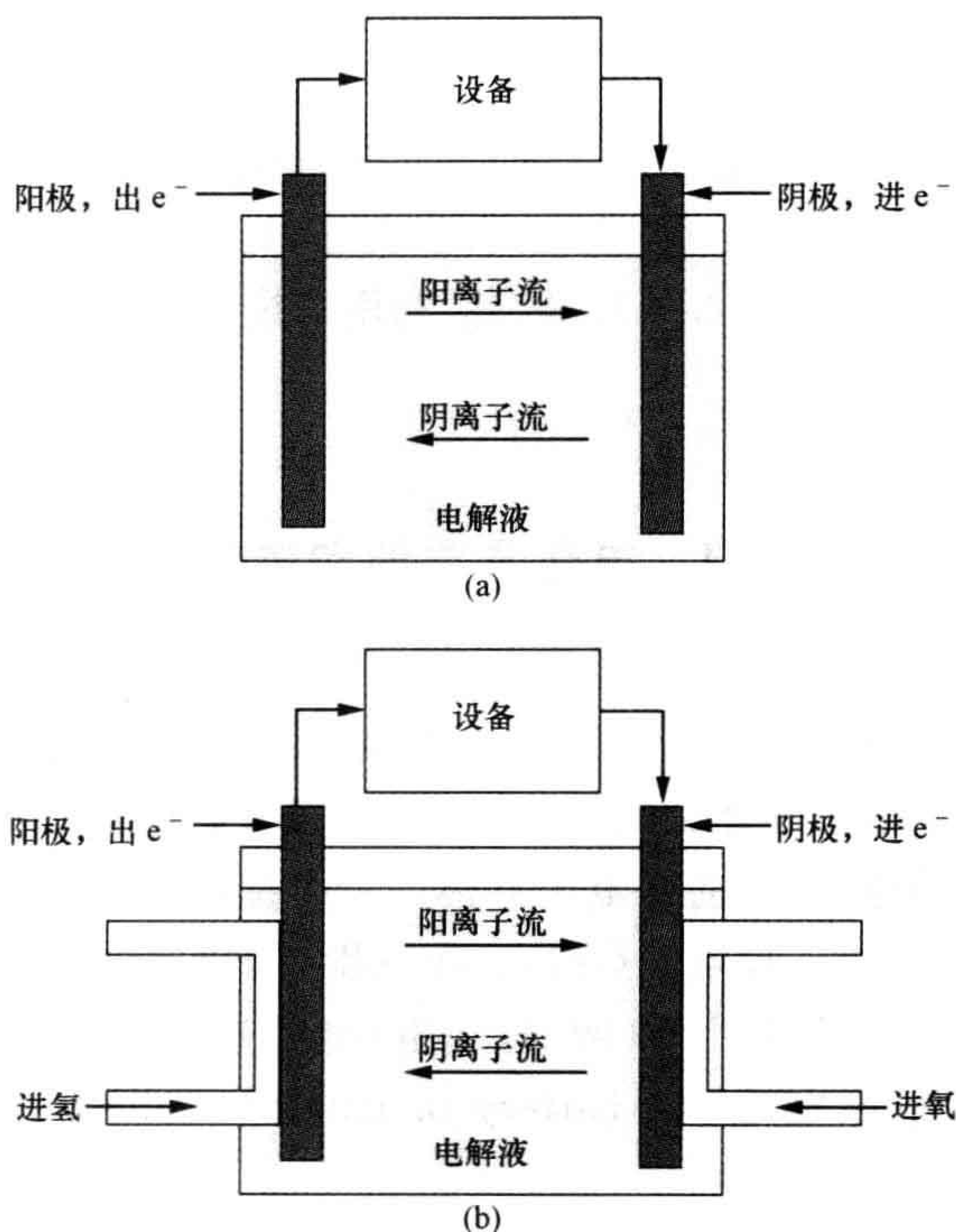


图　6.8
(a) 电池的和(b) 燃料电池的工作原理。

式中，R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度(K)；Q 是反应商数；K 是反应的平衡常数①。

电池电动势因此由下式给出：

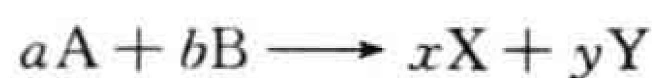
$$-nE_{\text{cell}}F = RT\ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

$$E_{\text{cell}} = -\left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

为将平衡常数单独列出，可方便地将上式分成两项，则电池电动势方程写为

---

① 一个反应



$$aA + bB \longrightarrow xX + yY$$

的反应商 Q_c，由下式给出

$$Q_c = \frac{[X]^x[Y]^y}{[A]^a[B]^b}$$

式中，[A]表示在任何时间 A 组分的浓度。需要注意的是，更重要的量是活度而不是浓度，因此，对于精细的计算必须使用活度。对于涉及气体的反应，浓度项可以由气态反应物的分压来替换，即

$$Q_p = \frac{p_X^x p_Y^y}{p_A^a p_B^b}$$

$$E_{\text{cell}} = \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln K - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln Q$$

当所有反应物都处在标准状态下，$Q=1$，$\ln Q=0$，电池电动势是 $E^{\ominus}$，因此

$$E_{\text{cell}} = E^{\ominus} - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln K$$

通常记作

$$E_{\text{cell}} = E^{\ominus} - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln Q \tag{6.4}$$

式中，E_{cell}是电池电动势；$E^{\ominus}$是标准电池电动势；R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度(K)；n 是电池反应中所迁移的电子摩尔数；F 是 Faraday 常数；Q 是电池反应的反应商数。式(6.4)就是 Nernst(能斯特)方程。

Nernst 方程所表示的关系意味着，电池不仅可以作为提供功率的电源，而且还可以作为一个用来测量电极区域反应物热力学性质和浓度的工具。其中的一些例子将在下文概述。

6.5 无序的正离子化合物

无序的正离子化合物(表 6.1)有一个不同寻常的高离子电导率。例如，正常离子卤化物，如 NaCl 或 KCl 的离子电导率是 $10^{-10}\sim10^{-14}$ S·m^{-1}，而本节中描述的快离子导体，如 α-AgI 或 α-Ag_3SI，电导率在 $10^2\sim10^1$ S·m^{-1}量级。Faraday 在 19 世纪对这些材料中的第一批——硫化银(Ag_2S)和氟化铅(PbF_2)进行了研究，并发现，在高温下这两种材料表现出类似于液体电解质的电导率。卤化亚铜，CuI 和 CuBr，在温度 400℃上下也表现出类似的行为。这些固体表现出的较高离子电导率，使它们成为许多应用中的候选材料，特别是在电池中；但高温下才出现高电导率的材料不利于其应用。正因为如此，已经投入相当大的努力来改善这些材料，以使高离子电导率在室温下也能出现。

这一战略已导致负离子取代化合物(如 Ag_3SI)，和正离子取代化合物(如 $RbAg_4I_5$)，以及负离子和正离子同时取代的具有复杂成分的材料(如 $Ag_{1.80}Hg_{0.45}Se_{0.70}I_{1.30}$)的发展。结合有有机基团的其他材料，如四甲基铵碘化银 $[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$，也已被制备出来。在后者这类化合物中，估计大的有机分子将会在固体基体中打开扩散沟道。也有由于经济原因而以铜取代银，这已导致比如 $RbCu_3Cl_4$ 相的合成，以及铜-银混合的化合物，如 α-Ag_3CuS_2的合成。

表 6.1 一些无序的正离子化合物[a]

银(无机物)	银(有机物)	铜
AgI	$[(CH_3)_4N]_2Ag_{13}I_{15}$	α-CuI
Ag_2S	$(C_2H_5NH)Ag_5I_6$	β-CuI
Ag_2Se	$(C_2H_5NH)_5Ag_{18}I_{23}$	α-CuBr
$RbAg_4I_5$		β-CuBr
Ag_3SI		Cu_2Se
Ag_3SBr		$RbCu_3Cl_4$
Ag_2HgI_4		$CsCu_9Br_{10}$
Ag_3HgI_4		$CsCu_9I_{10}$
$Ag_6I_4WO_4$		Ag_3CuS_2
$Ag_7I_4PO_4$		AgCuS
Ag_2CdI_4		AgCuSe
$Ag_{1.80}Hg_{0.45}Se_{0.70}I_{1.30}$		Cu_6PS_5I
Ag_7TaS_6		Cu_8GeS_6

[a] 这些化合物几乎都是多晶型的，而且高电导率一般被限制在高温形式，通常被指定为 α-相。被指定为 β-、γ-的其他相，属于较低温度的相，绝大多数具有正常离子电导率。β-CuBr 和 β-CuI 属于这种一般规律的例外。

这些以及其他类似固体的高导电性的原因一直到晶体学研究完成以后才弄清楚。原型材料是碘化银。当该化合物在室温被制备时，出现了 2 种晶体形式，β-AgI 和 γ-AgI，二者都具有正常的离子导电性。具有高离子电导率的相是高温多晶型物，α-AgI，它能在 147℃ 以上保持稳定。α-AgI 的结构由 I^- 离子的体心立方阵列构成，晶胞的边长为 0.5044 nm(图 6.9a)。一个晶胞中有 2 个 I^- 离子和(平均)2 个 Ag^+ 离子。Ag^+ 离子占据阵列中 I^- 离子之间的四面体间隙位置(图 6.9b)。在立方晶胞的每个面上有 4 个这样的位置(图 6.9c)，则每个晶胞总共有 12 个这样的等价位置，因为每个位置由 2 个相邻的晶胞所共享。在低温多晶型物中，有两个特殊的四面体间隙位置被 Ag^+ 占据，但是在高温造成 Ag^+ 不断地从一个四面体位置跳动到另一个四面体位置。这被描述为 Ag^+ 的“熔融亚晶格”，因为它们在通过 I^- 的固定基体时，显示出更像流体颗粒的运动，从而造成物质可观的离子电导率。

270

总体来说，表 6.1 中列出的所有无序正离子化合物，都具有类似的行为和低温的结构，该结构并不显示高导电性且只包含很低的点缺陷数量。在某一较高的温度下，全部或部分的金属原子阵列成为可动的，其中正离子能够自由地穿越晶胞中部分或所有的各种允许的正离子位置而运动。这表现为，随着温度升高，正离子的振动振幅增加。在某一转变温度，正离子的振动变得如此之强，以至于离子成为有效的自由离子。与此同时，负离子阵列，或其和一些大的正离子，则保持相对不动。例如，化合物 Ag_3CuS_2 有一个畸变的中间包有硫原子的体心立方，这类似于 α-AgI 中中间包有 I^- 的体心立方。室温下，银离子占据畸变的八面体位置或四面体位置

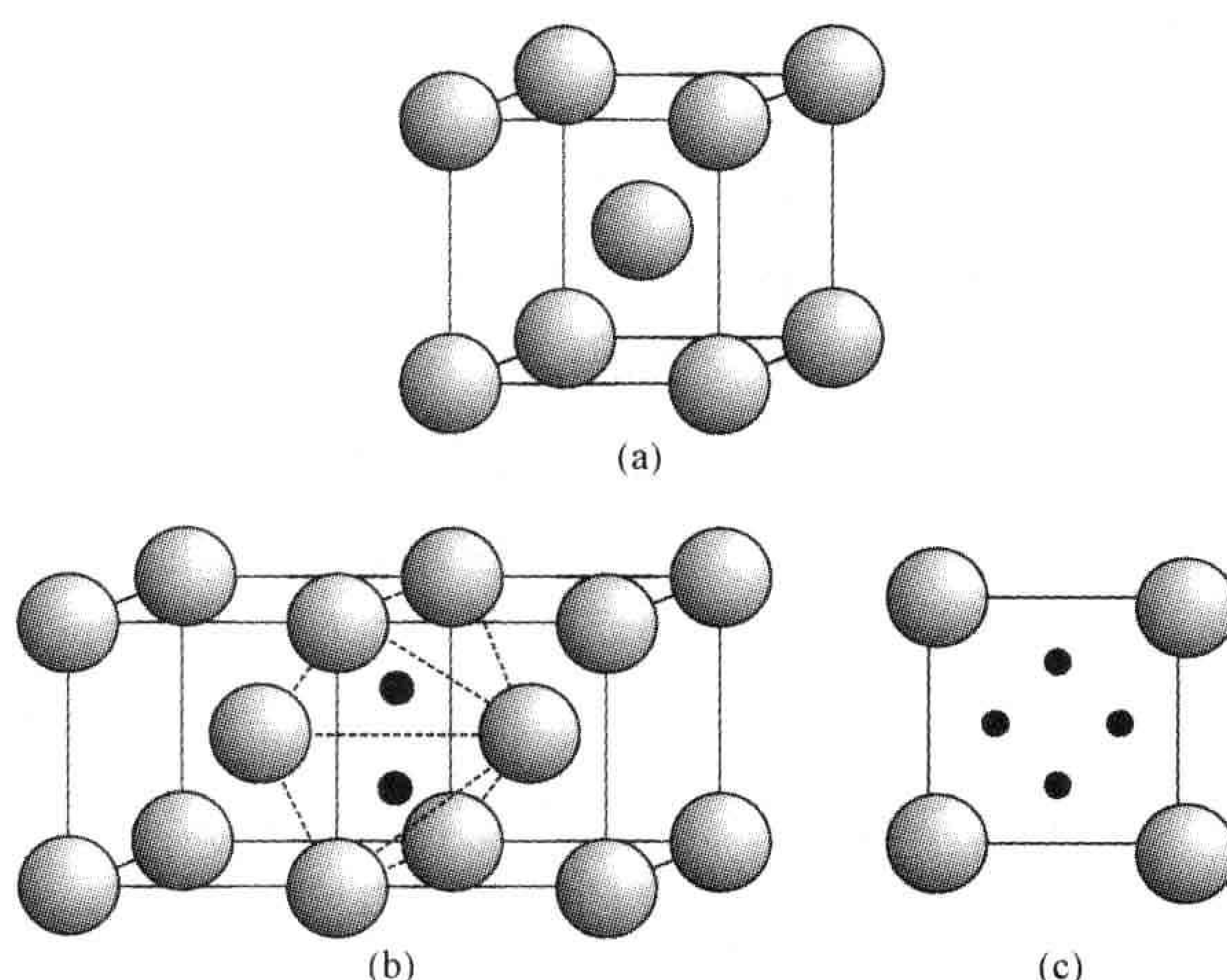


图 6.9 AgI(α-AgI)高温形式的结构

(a) I^-体心立方晶胞；(b) 四个四面体位置中的两个由实心圆表示；(c) Ag^+在所有四面体位置之间不停地跳动。

而铜离子处于线性配位。正离子结构在 117℃变得无序，从而引发高导电性。在这种材料中，尽管看起来 Ag^+ 和 Cu^+ 都是可动的，但电导率主要是由 Ag^+ 的运动造成。

在密切相关的化合物 AgCuS 中，硫原子形成一个稍微畸变的六方密堆积阵列。Cu^+ 位于此框架内形成层的位置上，而 Ag^+ 位于硫-铜层之间。随着温度的升高，这些 Ag^+ 显示渐进增强的各向异性热运动，直到 93℃以上，它们实质上成为完全可动的，从而导致非常高的 Ag^+ 电导率。

可以想象，每一个 Ag^+ 或 Cu^+，当它们在两个四面体位置之间跳动时，便产生瞬时间隙式缺陷和空位，依据正式的点缺陷的术语，分别记作 $Ag_i^{\cdot}$ 和 V_{Ag}'，或 $Cu_i^{\cdot}$ 和 V_{Cu}'。这等同于高的和动态的正离子 Frenkel 缺陷连续形成和被消除。为使这种情况发生，这些名义缺陷的形成能必须接近于零。

6.6 β-氧化铝型氧化物

6.6.1 β-氧化铝相关相的理想构造

β-氧化铝的名称容易引起误解。当这种材料第一次被制备时，它被认为是氧化铝的多形体。但不久之后人们发现，这种化合物是一种钠铝氧化物。尽管如此，β-氧化铝的名称得以保留，而且现在变得有些根深蒂固。β-氧化铝是非化学计量化合物家族中的一个典型实例，这种非化学计量化合物的组成取由 $A_2O \cdot nM_2O_3$式

限制的范围之一，其中 n 的取值范围为5～11（也就是说在 AM_5O_8 到 $AM_{11}O_{17}$ 之间）；A代表一个大的正离子，典型的是Na，M代表一个三价正离子，常常是Al。这种化合物的母相，β-氧化铝本身，有一个名义上的成分：$NaAl_{11}O_{17}$。这些固体具有高离子电导率，在很宽的温度范围内，A正离子的迁移数接近1.0。

β-氧化铝的晶胞属六方晶系，晶胞参数 $a=0.595$ nm，$c=2.249$ nm。成分为 $NaAl_{11}O_{17}$，具有理想的β-氧化铝型结构的最显著特征，是被称作尖晶石块的层正交于 c 轴堆垛（图6.10a）。这些块是由以立方密堆积排列的四个氧层构成的，其厚度大约为0.66 nm。在每个平面上的 Al^{3+} 占据八面体位置和四面体位置，所以这种结构类似于一个尖晶石 $MgAl_2O_4$ 的薄片。标准的尖晶石块的化学式是 Al_9O_{16}，有7个正离子位于八面体位置和2个正离子位于四面体位置，一个晶胞中有两个这样的层片。相邻的层片被 AlO_4 四面体相连接，四面体共享一个顶端的氧原子。这些氧原子通常被称为桥接氧或列氧。尖晶石块很容易被分离，并且β-氧化铝可以容易地沿着这些平面解理为像云母箔那样的薄片。

271

Na^+ 驻留在尖晶石块之间的区域，称为导电面，该平面还包含连接四面体的共顶氧原子（图6.10b和c）。导电面的厚度大约为0.46 nm。由 Na^+ 占据的位置，称为Beevers-Ross（BR）位置，它与连接尖晶石块四面体组的桥接氧原子处于对角线上对称位置。晶胞中其他的重要位置分别是顶角位置，被称作反Beevers-Ross（aBR）位置；和位于BR与aBR位置中点的位置，被称为中间氧（mO）位置。

β-氧化铝中的尖晶石块是借由镜面相关的，该镜面贯穿导电面；也就是说，一个块的位相相对于另一个，由旋转180°而派生。这种化合物的第二种形式，称为β″-氧化铝，也有类似的尖晶石块。然而，这些是彼此间以120°旋转相关的，因此，在一个晶胞中可发现三个尖晶石块层，而不是两个。这种相的理想成分与β-氧化铝相同，但晶胞现在却是菱方。关于六方晶胞，晶胞参数 $a=0.614$ nm，$c=3.385$ nm。尖晶石块的厚度和导电面的厚度在其二者的结构中是相似的①。

位于导电面本身的原子的配置与β-氧化铝的情况是相同的（图6.10b）。然而，在两个相中，导电面的局部环境是不同的：因为导电面两侧的氧离子，在β-氧化铝中是叠加的，而在β″-氧化铝中是交错叠加的（图6.10d）。这意味着，BR和aBR位置并不存在。相反，钠的位置有其四面体几何，被称为BR型。中间氧（mO）位置，位于BR型位置间的中点，在两种相中也有不同的几何。

① 具有相同化学式但是其结构部分从上到下取不同堆垛方式的复杂结构称为多变体。

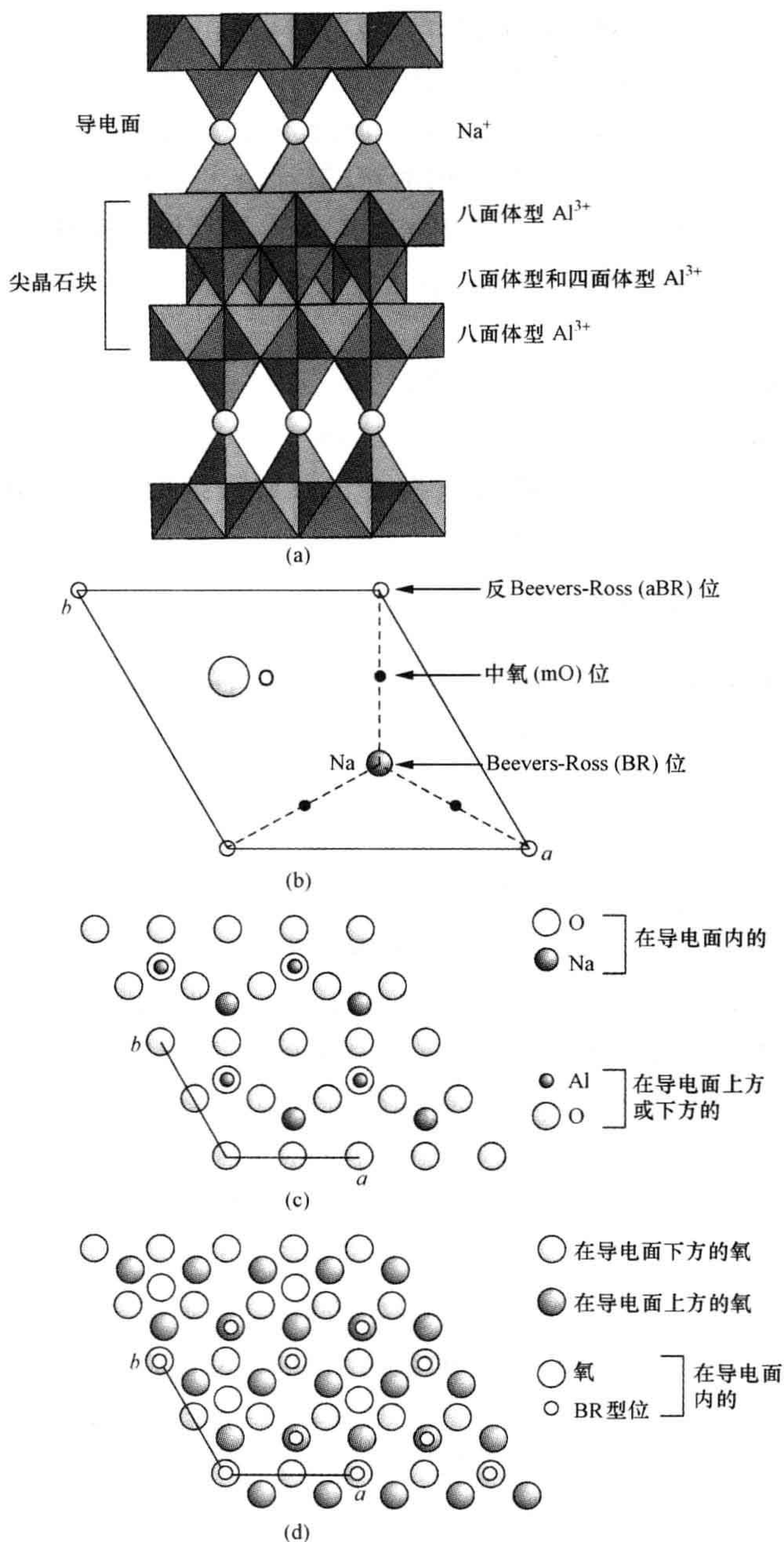


图 6.10 β-氧化铝的结构

(a) 沿[110]方向投影的理想化结构,图中是以 Al^{3+} 为中心的多角体画出的;(b) 导电面,每个晶胞包含一个 Na^{+} 和一个桥接 O^{2-} 离子,这便形成了(a)中所示四面体导电面的顶点;(c) 导电面和两个相邻的氧平面,氧原子呈六方排布并重叠;(d) β″-氧化铝中的导电面和两个相邻的氧平面,氧原子呈六方排布并相互偏置。Al^{3+} 离子位于导电面上氧的上下,呈四面体配位。为清楚起见,图中所有离子的直径都被缩小。

在这些材料中，离子在导电面上的分布也都是随温度变化的。在高温下，大尺寸的正离子往往以随机方式占据所有合适位置。因此，β-氧化铝中的 BR、aBR、mO 位置，以及 β″-氧化铝中的 BR 型和 mO 位置，都按统计学被占据了。

有两种其他的与 β-和 β″-氧化铝类似的相，但是由六个紧排氧层厚度的尖晶石块所构成。β‴-氧化铝材料类似于 β-氧化铝，其尖晶石块相互间具有 180°镜面（六方）对称性；而 β⁗-氧化铝类似于 β″-氧化铝，具有相互 120°旋转的尖晶石块和菱方对称性。

272 在所有这些相中，导电面的开放性允许 Na^+ 很容易被替换。一般来说，在 β-氧化铝中相对更难被替换；而 β″-氧化铝中更是如此。在这些相中钠能被几乎任何的一价、二价或三价的离子替换。这些因离子交换而得到的固体的理想化学式是 $A^+Al_{11}O_{17}$、$A^{2+}_{0.5}Al_{11}O_{17}$ 或 $A^{3+}_{0.33}Al_{11}O_{17}$。

6.6.2　β-氧化铝中的缺陷

β-氧化铝相的非化学计量特性，给其晶体结构的精准确定带来了相当大的困难。273 而且，随着导电面中 A 金属离子的改变，结构缺陷往往会发生变化，因此，每个相看来都具有其独特的缺陷结构。但是，从中还是可以得出几个一般性的结论。

β-氧化铝的理想组成——$NaAl_{11}O_{17}$，从未被发现，而且过量的钠对于该相的稳定是必要的。导电面内过量钠的电荷被附加的 O^{2-} 平衡，因此，该材料有形如 $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$ 的化学式，其中 x 在通常情况下取值范围在 0.15～0.3 之间。多出来的钠和氧的位置会随着温度以及组成而改变。一般来说，过量的钠会与一个 Na^+ 离子在 BR 位置结合成对。之后，该对会占据与 BR 位置相邻的两个 mO 位置，于是原先占据的 BR 位置将空出。附加的氧也位于导电面上，并且趋向于与正常的桥氧原子共享位置。而且，结合而成的对排成一条线，并将氧位置与晶胞的相邻顶角相连接，选择在那些围绕 BR 位置中 Na^+ 离子的，更类似于 mO 位置的适当的位置上。

所含正离子并非 Na^+ 的那些 β-氧化铝相的缺陷结构，在一些细节上是不一样的。274 比如，以银代钠的 β-氧化铝，过量的银会占据 aBR 位。当更高价的离子替代钠时，虽然 BR 位置一般仍被占据，但基于电荷守恒，这些位置中有相当大的部分会是空置的，造成大量空位。理论上讲，A^{2+} 正离子会导致一半为空位，而 A^{3+} 正离子将导致三分之二为空位。这些正离子的较高电荷也会造成其他缺陷结构。在 $Ba_{0.75}Al_{11}O_{17.25}$ 相中，Ba^{2+} 会占据 BR 位置，而 Ba 的空位则被 Roth-Reidinger 缺陷包围。这些是由 $Al_i^{3\cdot}$-$O_i^{2\prime}$-$Al_i^{3\cdot}$ 单元组成的线性集合，它们与连接尖晶石块的桥接单元是一样的。这些缺陷会在导电面内随机分布，平衡 Ba^{2+} 的空缺和提供尖晶石块之间额外的连接。在某些相中，添加的氧被认为会占据 Ba 空位，从而形成 $Al_i^{3\cdot}$-

$O_{Ba}^{4'}$-$Al_i^{3\cdot}$ 单元。

当几种正离子同时替换钠的时候，情况会更加复杂。在含 Eu^{2+} 10%（摩尔分数）的 $Ba_{0.75}Al_{11}O_{17.25}$ 中，镧系离子会同时占据 BR 位和 aBR 位。

有关氧化物中 β-氧化铝家族所发现的缺陷结构还有待更深入的研究。

6.6.3 β″-氧化铝中的缺陷

β″-氧化铝的结构靠添加几种一价或二价的正离子来稳定，其中特别是 Li^+ 或 Mg^{2+}。这些相的一般化学式是 $Na_{1+x}Li_{x/2}Al_{11-x/2}O_{17}$ 和 $Na_{1+x}Mg_xAl_{11-x}O_{17}$，其中 x 大概取值为 0.67。不需要添加氧去维持电中性，电中性是由替换尖晶石块内的 $Li_{Al}^{2'}$ 和 Mg_{Al}' 杂质缺陷来平衡的。导电面内间隙氧的缺失会产生很大的影响，而一般来说 β″-氧化铝相相对于与之对应的 β-氧化铝来说是更好的离子导体。

每个晶胞中都有两个等价的 BR 型位置可以放置 $(1+x)$ 个 Na^+，而在被占据的位置附近总有空置的 BR 型位置。当较高价正离子替换钠的时候，空置的 BR 型位置的数量也呈比例增加。虽然为什么大尺寸正离子会占据其他的点位还没有几何学的解释，但在很多化合物中，大尺寸正离子在 BR 型位置和 mO 位置都能找到。而对 β-氧化铝，每一种化合物的缺陷结构都独一无二地与导电层内正离子化学性质产生联系。

6.6.4 离子导电性

β-氧化铝和 β″-氧化铝型的氧化物都表现出极高的 Na^+ 离子导电性。正如它们的结构所表现的，这种导电性是各向异性的，而且高速 Na^+ 离子传导被限制在二维导电面内。在缺少间隙氧缺陷的导电面内的 Na^+ 层，特别是在 β″-氧化铝中，离子的运动几乎是畅通无阻的。其导电性与高浓度钠盐水溶液处在同一个数量级上。其导电性如 $\lg\sigma T$-$(1/T)$ 间的 Arrhenius 图（图 6.11）所示，是一个热激活的扩散过程。请注意，在 β″-氧化铝导电性的 Arrhenius 图中存在拐点，高温部分的活化能要低于低温部分的活化能。这是由于导电面内缺陷间的相互作用而产生的。可移动的 Na^+ 离子带正电，这些离子间的库仑斥力导致了导电面内 Na^+ 离子和 aBR 位置空位的有序排列。这样，用于迁移的活化能就包括引起有序化力破坏所对应的能量和迁移能。随着温度上升，热振动增加，有序排列的程度下降。此时的活化能会变小，在足够高的温度下，则将只包括迁移能。

275

β-氧化铝的高导电性归功于导电面内离子对的关联扩散。钠的过量伴随着离子对在 mO 位置上的位移，而这些可以认为是与 mO 位置上的一对 Na^+ 离子加上一个 BR 位置上的 V_{Na}' 所构成的缺陷相关联（图 6.12a 和 b）。一系列的原子跳动会使得缺陷在晶体中重新调整和扩散（图 6.12c 和 d）。计算表明，这种扩散机理具有

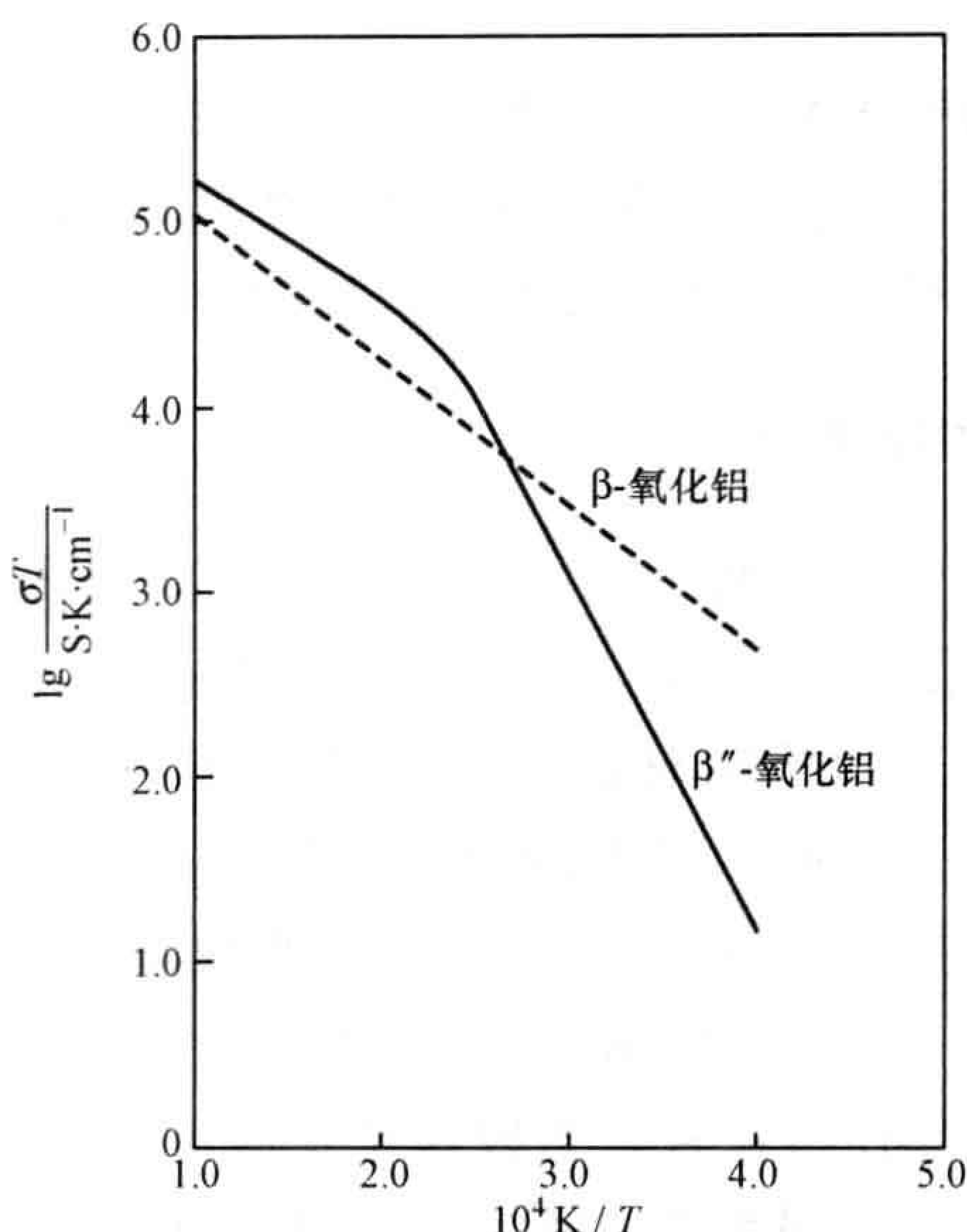


图 6.11　β-氧化铝和 β″-氧化铝离子电导性的 Arrhenius 图

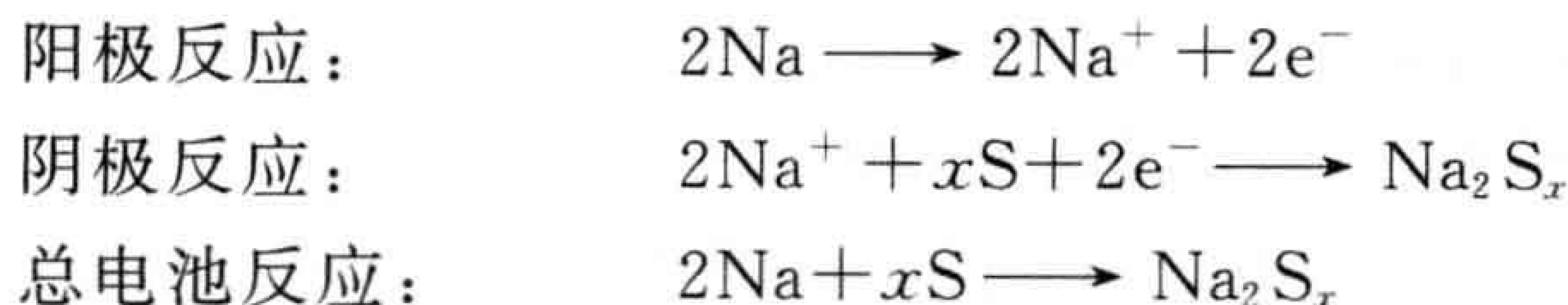
很低的活化能，这会导致高的 Na^+ 离子导电性。一个与之相似，但不完全相同的机理可以用来解释 β″-氧化铝。

276

6.6.5　使用 β″-氧化铝的电池

钠 β″-氧化铝的高离子导电性暗示着，它有可能成为用于电池的稳定的电解质，该电池以钠作为一种组分。两种这样的电池已经被广泛地研究：钠-硫电池和钠-氯化镍(ZEBRA)电池。钠-硫电池的原理很简单(图 6.13a)。β″-氧化铝电解质被制成一个大型试管状，然后装在多孔的碳毡中，把熔融钠制成的阳极和熔融硫制成的阴极分隔开。电池的工作温度大概在 300℃左右。

电池中发生的反应如下：



阳极反应：　$2Na \longrightarrow 2Na^+ + 2e^-$

阴极反应：　$2Na^+ + xS + 2e^- \longrightarrow Na_2S_x$

总电池反应：　$2Na + xS \longrightarrow Na_2S_x$

277

Na_2S_x 的相是多硫化钠，一种硫含量 x 在 3～5 之间的材料。阳极反应发生在液态钠-β″-氧化铝界面上。在这儿，钠原子失去一个电子生成 Na^+，并进入电解质中的导电面。阴极反应发生在 β″-氧化铝与液态硫的界面上，生成多硫化钠。尽管这种电池有十分理想的特性，但是技术和经济层面上的考虑限制了它的大规模商业化生产。

钠-氯化镍电池也用 β″-氧化铝作电解质。和钠-硫电池一样，阳极是熔融的金

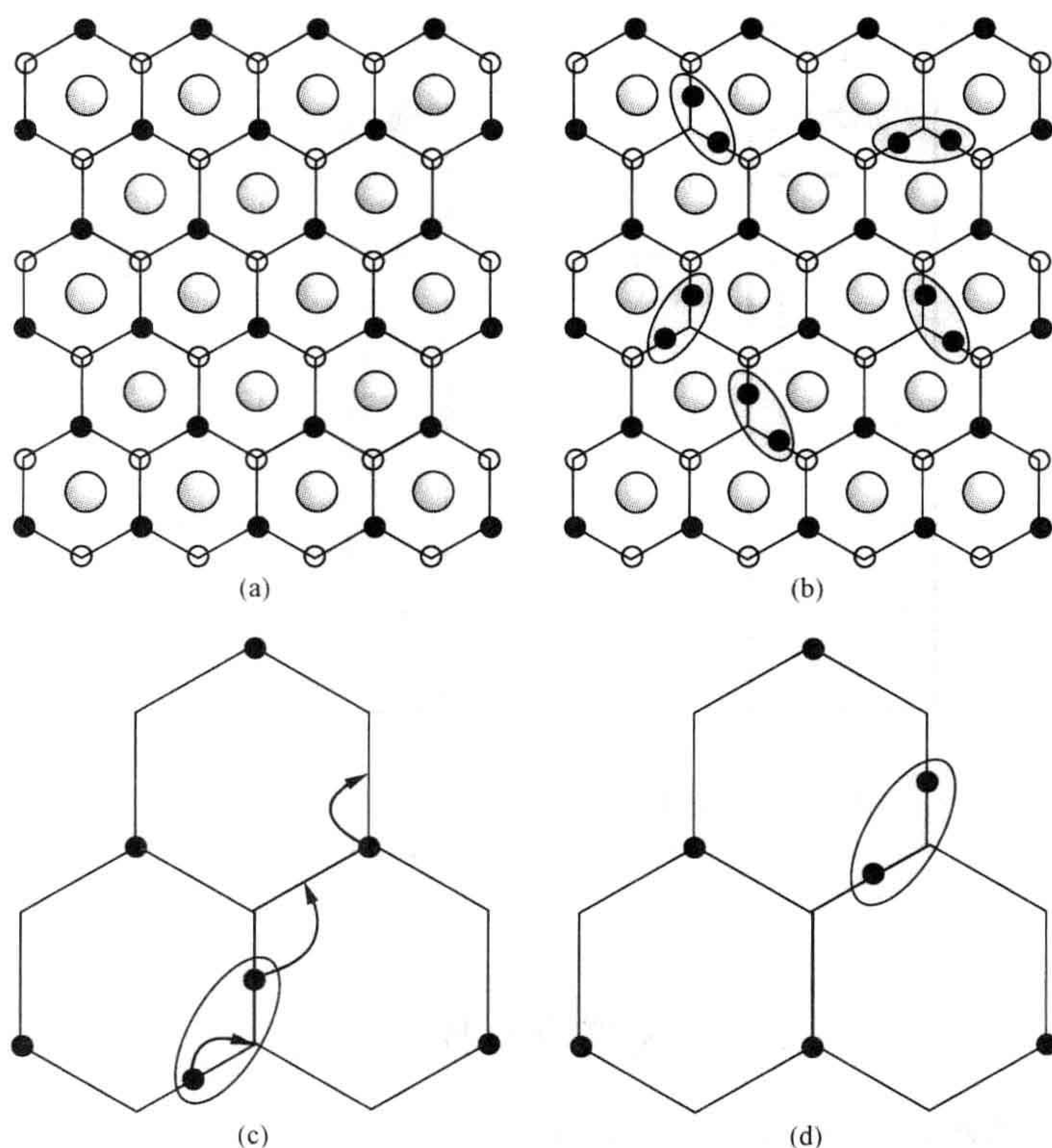


图 6.12 β-氧化铝中的关联扩散

(a) 理想 $NaAl_{11}O_{17}$的导电面中 Na^+的位置；(b) mO 位置上 Na^+离子对的配置导致的关联缺陷；(c) 关联缺陷扩散涉及的离子跳动；(d) 缺陷的最终位置。

属钠。阴极是镍金属与 $NiCl_2$形成的多孔混合物。因为固态阴极和固态电解质之间的连接一般来说不太能令人满意，第二种熔点为 157℃的电解质 $NaAlCl_4$也被加入了电池。电池的工作温度一般在 300℃左右。这种电池的设计理念与钠-硫电池相似，但是电极的安放是倒置的，阴极在最中央，液态的钠围在 β″-氧化铝电解质的外表面(图 6.13b)。

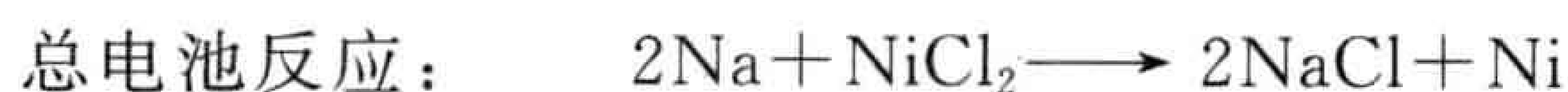
电池中发生的反应如下：



阳极反应： $2Na \longrightarrow 2Na^+ + 2e^-$



阴极反应： $2Na^+ + NiCl_2 + 2e^- \longrightarrow 2NaCl + Ni$



总电池反应： $2Na + NiCl_2 \longrightarrow 2NaCl + Ni$

和钠-硫电池中的情况一样，由导电面上的缺陷结构导致的 β″-氧化铝电解质卓越的导电性是这个装置的关键所在。 278

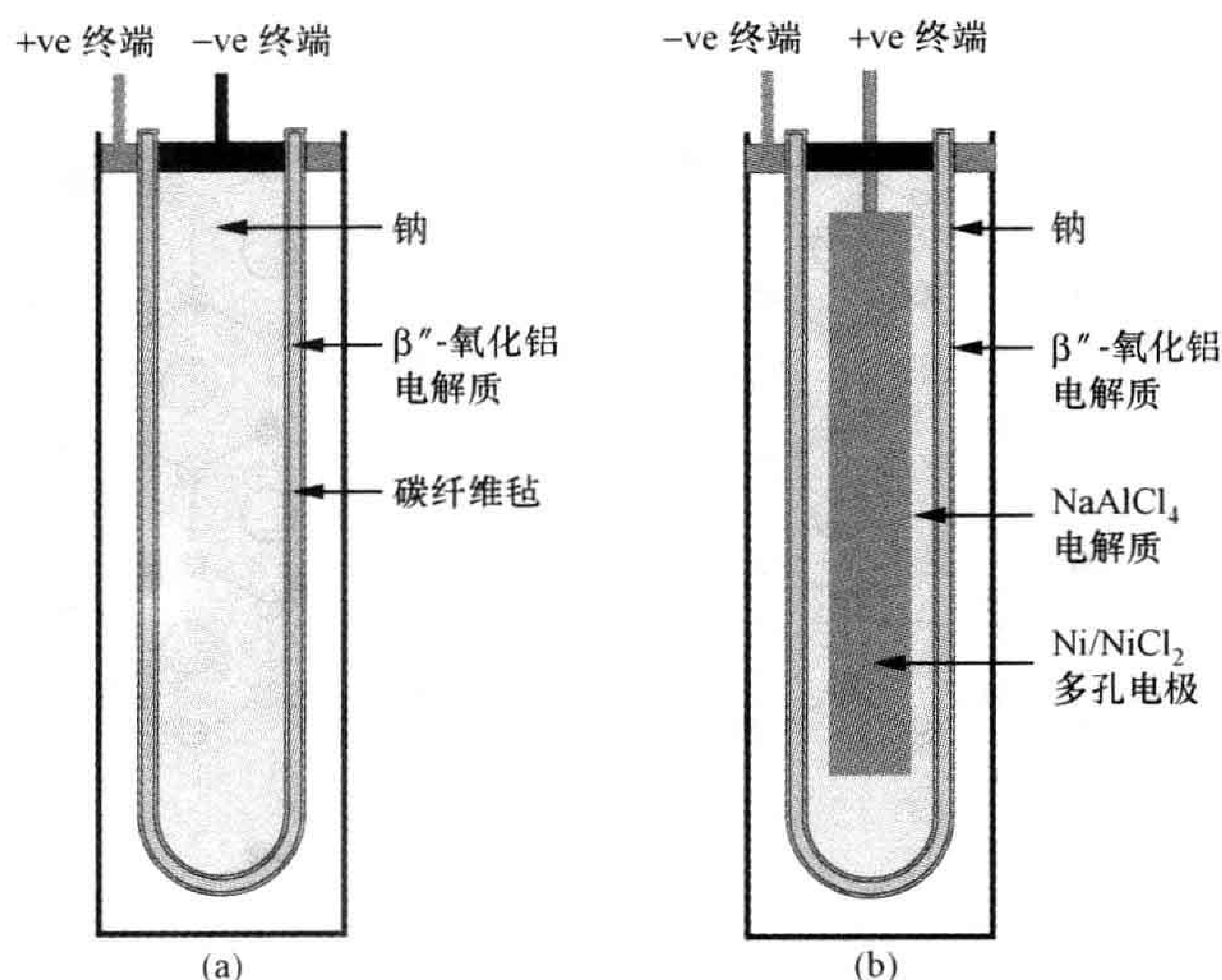


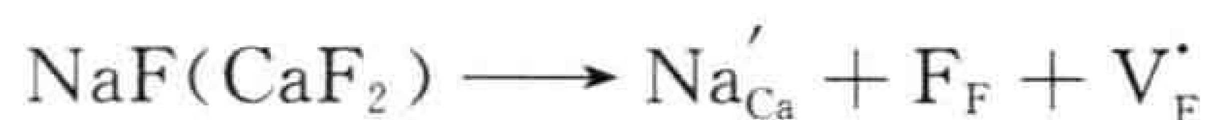
图 6.13　使用 β″-氧化铝电解质的电池图解
（a）钠-硫电池；（b）钠-氯化镍（ZEBRA）电池。

6.7　离子导电性的提高

像上述的那样，能导致高离子导电性的特征并不十分普遍，大多数固体的离子导电性都很低。但是，如果能人为地将大量这样的缺陷导入晶体中，则可能提高离子导电性。

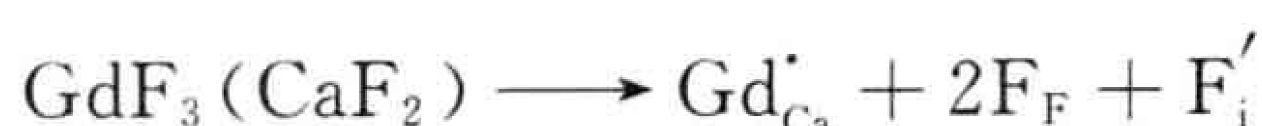
其中的一种直接方式是向晶体中加入异价的杂质。从原理上讲，这些杂质的电荷能在结构上通过间隙式缺陷或空位来补偿，或者被电子缺陷、空穴或电子来补偿。而电子补偿的可能性能被与之一起工作的具有固定化合价的绝缘固体所排除。

作为一个例子，下面考虑像 CaF_2、SrF_2、BaF_2 等没有明显成分范围的固体的反应。所有这些固体都取萤石型结构，都是相似的异价化合物。掺杂较低价的离子常常会产生由负离子空位而导致的电荷补偿。CaF_2 与 NaF 间的反应方程式如下：



$$NaF(CaF_2) \longrightarrow Na_{Ca}' + F_F + V_F^{\bullet}$$

这个反应由于每一个 Na^+ 取代一个 Ca^{2+} 所在的位置，而将一个空位引入 F^- 所在的位置。氟化物离子的导电性相比母相 CaF_2 的导电性会大幅度增加。在与较高价离子的反应中，也能引入大量的缺陷，从而导致氟化物离子导电性的增加。比如，将 GdF_3 掺杂在 CaF_2 中会产生一个稳定的、化学计量数跨越 CaF_2 和 $(Ca,Gd)F_{2.4}$ 的相。这个跨度是由大量的间隙原子产生的：



$$GdF_3(CaF_2) \longrightarrow Gd_{Ca}^{\cdot} + 2F_F + F_i'$$

氟离子间隙在这里又一次导致了离子导电性的增加。在较低温度下，间隙原子聚集成团簇，阻碍了离子的扩散，从而使得离子导电性的上升表现得很温和。而在较高温度下，这些团簇趋于解离，导致离子导电性大幅上升。

氧化物中稳定的氧化锆家族，特别是氧化钙稳定的氧化锆，是一类离子导电性被大幅提升的氧化物。它们被广泛应用于固态电解质（参见第 1.11.6、4.4.5 和 6.8 节）。

在许多非化学计量固体的高温结构中含有无序缺陷。但是，正如前面的例子所示，它们在低温下会变得有序或者聚集成群。如果这种聚集能被抑制，低温下离子导电性也能被提高。这种思路的一个例子已经在具有钙铁铝石结构的化合物 $A_2B_2O_5$（参见第 4.9 节）中实现。这种结构中的正离子排布与钙钛矿结构 ABO_3 中的正离子的排布是相同的。在低温下，氧原子以钙铁铝矿的模式有序排列。在高温下，很多具有钙铁铝石型结构的材料变得无序，最终形成化学式为 $ABO_{2.5}$ 的钙钛矿型结构。与一般的化学式为 ABO_3 的钙钛矿相比，这种结构含有大量的无序氧空位。这些材料显示出很高的氧离子导电性，而有序排列的低温结构具有正常的离子导电性。通过添加合适的杂质正离子，高温下才有的结构也同样能在室温下稳定存在。

279

一种这样的材料是氧化物 $Ba_2In_2O_5$。温度高于 930℃时，它的结构会无序化，形成包含很多无序氧空位的钙钛矿型结构。人们对这种相在电化学方面的应用，例如，燃料电池和与之类似的装置方面很有兴趣。对于这些应用而言，氧的高扩散率是必需的条件。这一条件在高温的无序相中可被满足，但在有序的钙铁铝石中则不满足。比如，$Ba_2In_2O_5$ 中的氧离子电导率在低于有序-无序转变温度时大约为 $0.1\ S \cdot m^{-1}$；当温度高于转变温度时，它会跃升至 $10\ S \cdot m^{-1}$（图 6.14）。

无序的结构能够通过引入置换 In 点处的杂质来达到室温下稳定的目的。因此，用 Ga 替代 In 时形成的氧化物 $Ba_2(In_{1-x}Ga_x)_2O_{5+\delta}$ 便会形成 Ga_{In} 缺陷，这种氧化物甚至在室温下也具有畸变的立方钙钛矿型结构，其中 x 取值在 0.25～0.5 之间。与之类似的形成 Co_{In} 缺陷的 $Ba_2(In_{1-x}Co_x)_2O_{5+\delta}$ 也能在室温下具有畸变的立方钙钛矿型结构，其中 x 取值在 0.2～0.8 之间。在从制备温度冷却的这段时间中，In 点处表现出来的缺陷阻碍了样品中氧的有序化进程。要注意的是，在掺杂材料中的氧的组成并不总是恰好为 5.0，它取决于一系列因素，特别是环境的氧分压（参见第 7 和第 8 章）。

280

这两个例子说明了如何通过选择性掺杂来提高所希望的固体性能。接下来我们要介绍一个最重要的例子。

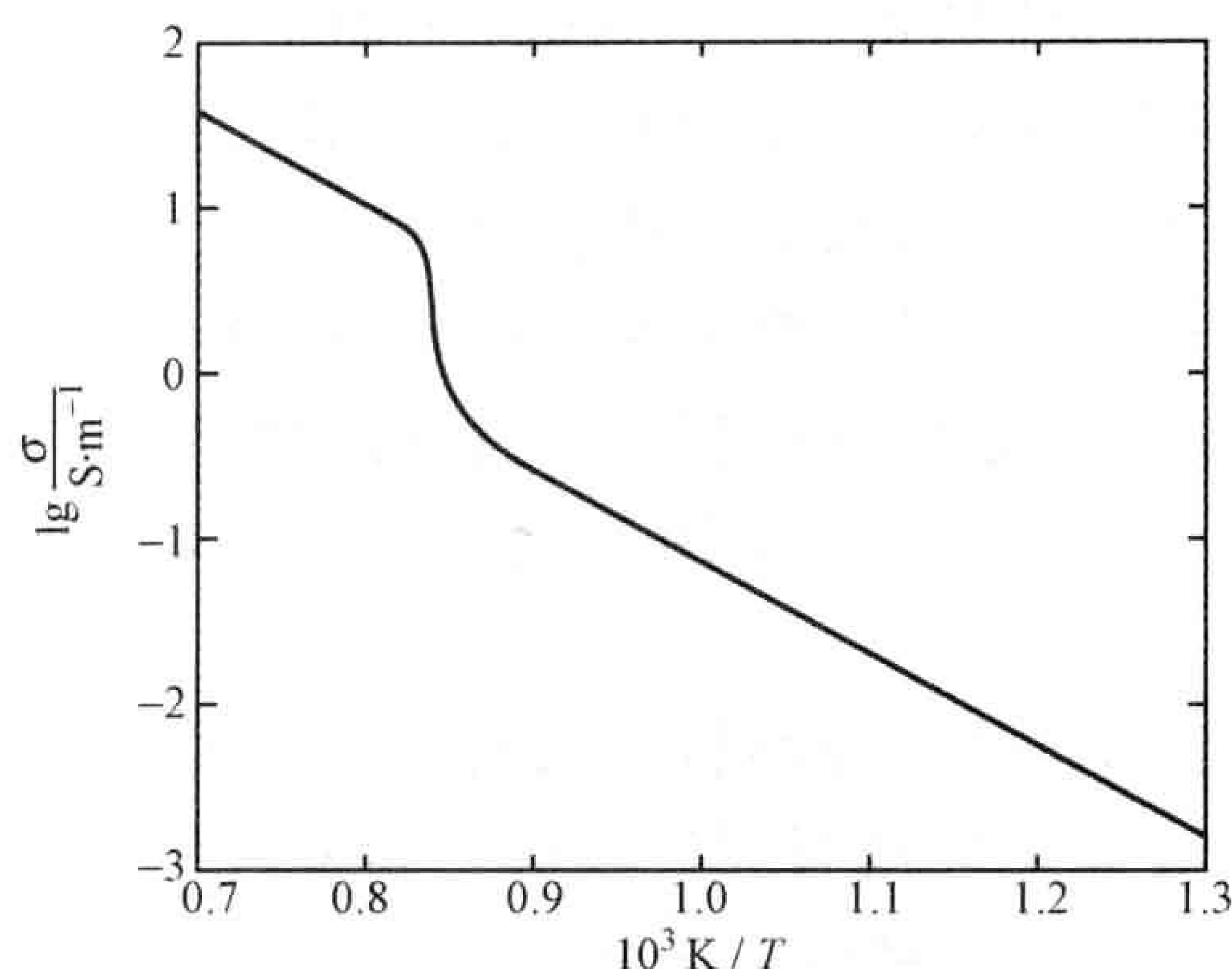


图 6.14 $Ba_2In_2O_5$的导电性作为时间的函数

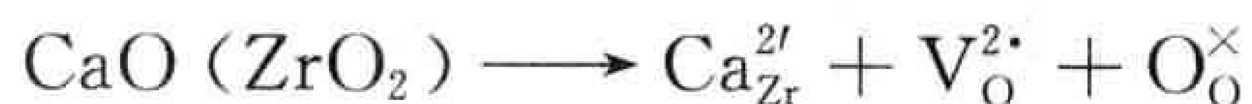
[数据来自：T. Yao, Y. Uchimoto, M. Kinuhata, T. Inagaki and H. Yoshida, *Solid State Ionics*, **132**, 189—198(2000)。]

6.8 氧化钙稳定的氧化锆和与之相关的快氧离子导体

6.8.1 结构和萤石型结构氧化物中氧的扩散

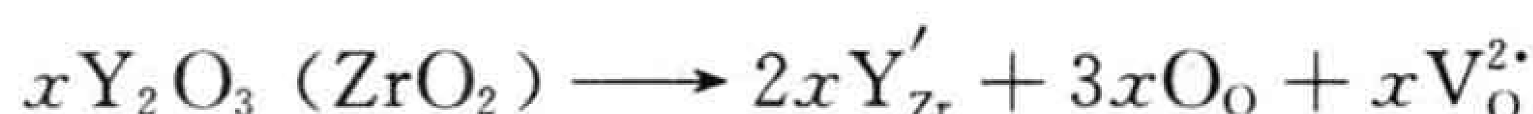
许多取萤石型结构的氧化物被应用于固态电化学体系。它们的化学通式为 $AO_2 \cdot xCaO$ 或 $AO_2 \cdot xM_2O_3$，其中 A 的代表有 Zr、Hf、Th，M 一般为 La、Sm、Y、Yb 或 Sc。氧化钙稳定的氧化锆 $ZrO_2 \cdot xCaO$ 就是这一类的代表。这些材料技术上的重要性在于氧离子在适中的温度下是快离子导体，而且在高温下很稳定。这种性质可以通过可忽略的正离子扩散或这些材料的电导率本身来提升。这使得它们可以理想地运用于不同品种的电池和传感器中。

它们的母相是取萤石型结构且化学计量形如 MO_2 的氧化物。用 Zr^{4+} 替换较低价正离子带来的差异由氧空位来补偿(参见第 1.11.6 和 4.4.5 节)。以氧化钙稳定的氧化锆为例，CaO 的添加使得金属与氧的比例降低至 2.0 以下，这时氧化物的化学式变成 $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$。



$$CaO\ (ZrO_2) \longrightarrow Ca_{Zr}^{2\prime} + V_O^{2\cdot} + O_O^{\times}$$

每一个因取代而插入结构中的 Ca^{2+} 被一个负离子空位平衡。因此，一个有 20%CaO 的氧化物的结构中会有 20%的氧空位(摩尔分数)。当氧化锆与 M_2O_3 氧化物反应时，情况与之完全相同。在这些情况下，每两个 M^{3+} 合并就会形成一个氧空位，使得化学通式变为 $M_x^{3+}Zr_{1-x}O_{2-x/2}$。以 Y_2O_3 和 ZrO_2 生成氧化钇稳定的氧化锆，$Y_x^{3+}Zr_{1-x}O_{2-x/2}$，方程式如下：



$$xY_2O_3\ (ZrO_2) \longrightarrow 2xY'_{Zr} + 3xO_O + xV_O^{2\cdot}$$

每两个因取代而插入晶体中的 Y^{3+} 被一个氧空位平衡。

氧空位导致的结果是氧离子的扩散系数相对于普通氧化物来说有着数量级的增长。

6.8.2　自由能和氧化物的化学计量

281

因为稳定的氧化锆电解质的发展潜力只是简单地与电池中所发生反应的自由能有关，这样的材料能用来测量氧化物的生成自由能。（与电池和电池种类有关的细节不在本书的讨论范围之内，于是我们在这里只是大概地给出原理。要想得到更多关于这些技术的信息，请参考本章最后的扩展阅读。）

因为稳定的氧化锆能输运氧离子，用它作电解质的电池可以很容易地给出有关氧化物形成的信息。其中一种最简单的布置是用稳定的氧化锆将氧气和金属-金属氧化物的混合物相分离。当回路中没有电流时，测量得出的电压与金属氧化物形成时的自由能直接相关。比如，假想一个由金属-金属氧化物混合物 M-MO 作阳极，氧气作阴极的电池（图 6.15）。该电池示意性地表示如下：

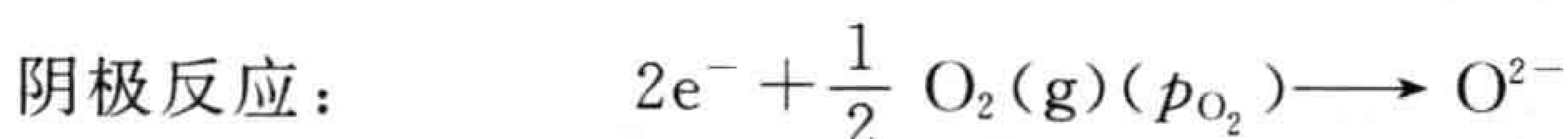


$$\text{Pt, M, MO} \parallel \text{稳定的氧化锆} \parallel O_2(p_{O_2}),\text{Pt}$$

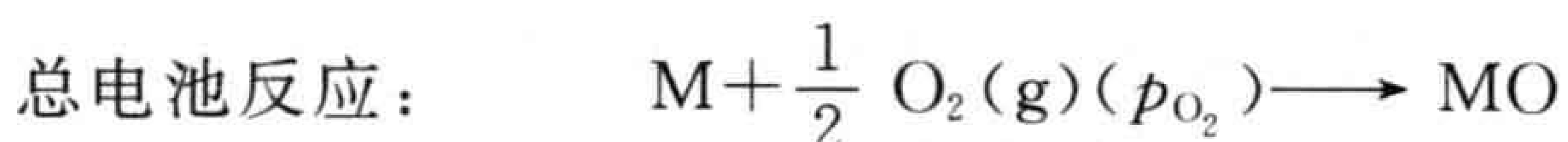
其中，阳极按惯例写在左边，阴极写在右边。发生的反应如下：



阳极反应：　$M + O^{2-} \longrightarrow MO + 2e^-$



阴极反应：　$2e^- + \frac{1}{2} O_2(g)(p_{O_2}) \longrightarrow O^{2-}$



总电池反应：　$M + \frac{1}{2} O_2(g)(p_{O_2}) \longrightarrow MO$

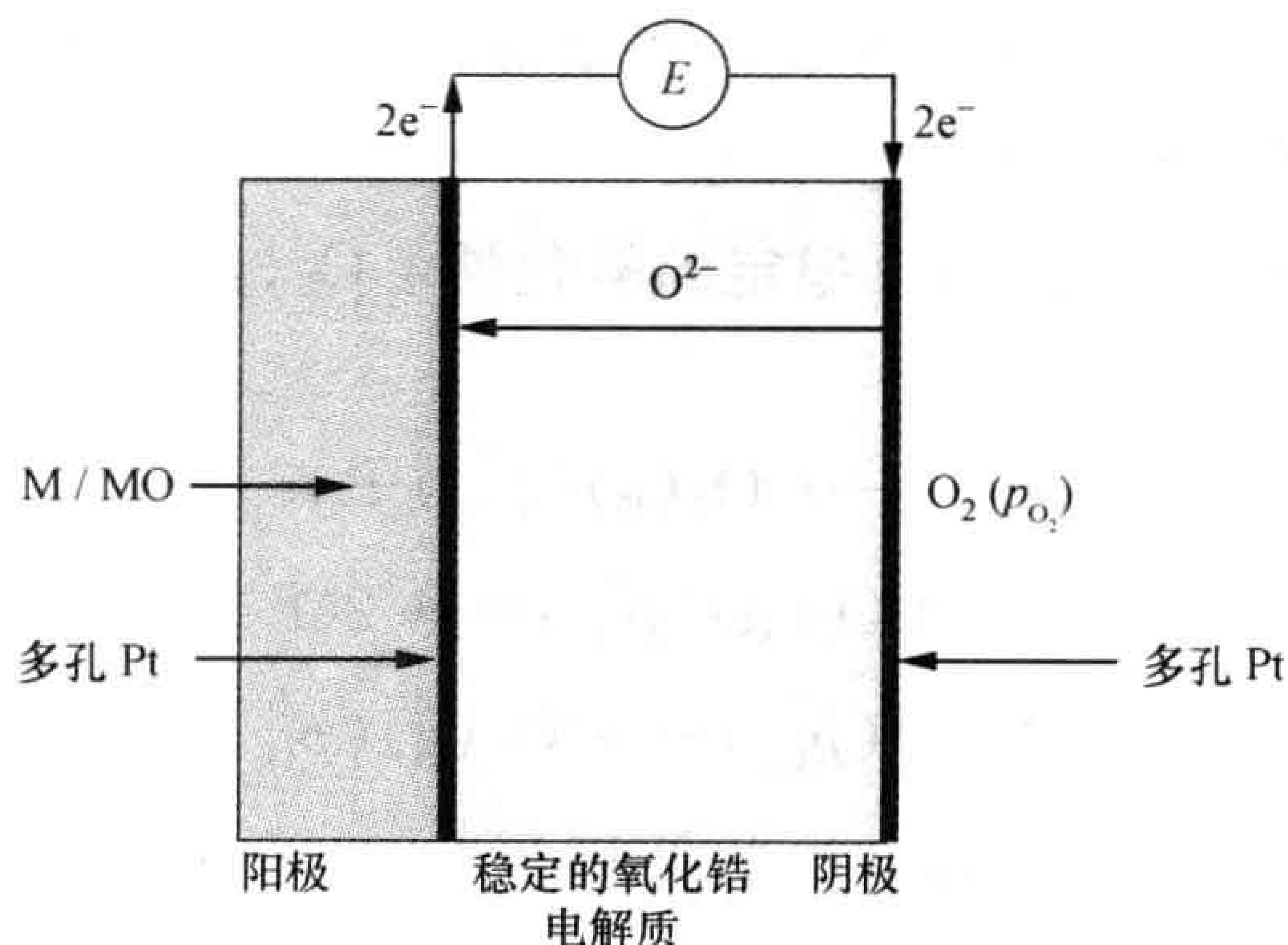


图 6.15　借由采用稳定的氧化锆电解质的电池来测量氧化物 MO 的 Gibbs 生成自由能的示意图 电池电压 E 是在无电流的开路条件下测量的。

282 氧从电池高压(p_{O_2})侧输运到低压(M,MO)侧。两个电子通过外电路，从阳极转移到阴极。电池反应的 Gibbs 自由能变化 ΔG_r 等于 MO 形成的 Gibbs 自由能，即

$$\Delta G_r = -2EF$$

式中，E 是电池电压；F 是 Faraday 常数。注意，电池电动势是当回路断开，没有电流实际流过时测量的。如果反应物处于其标准状态，则可以测得反应的标准 Gibbs 自由能 $\Delta G_r^{\ominus}$。一旦电池被建立，只要有足够数量的 M 和 MO，电压就会是稳定的。

如果氧化物是非化学计量相 MO_x，它将仍然会得到氧。电池可写为

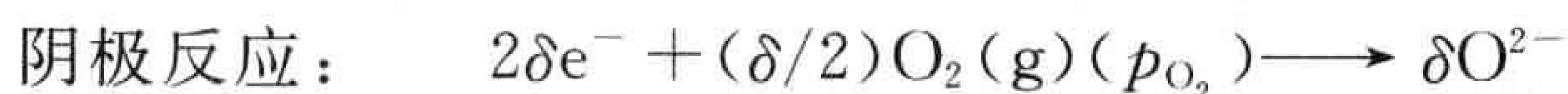


$$\mathrm{Pt}, MO_x \parallel \text{稳定的氧化锆} \parallel O_2(p_{O_2}), \mathrm{Pt}$$

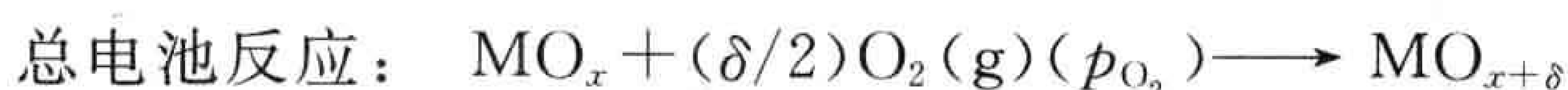
发生的反应为：



阳极反应：　$MO_x + \delta O^{2-} \longrightarrow MO_{x+\delta} + 2\delta e^-$



阴极反应：　$2\delta e^- + (\delta/2)O_2(g)(p_{O_2}) \longrightarrow \delta O^{2-}$



总电池反应：　$MO_x + (\delta/2)O_2(g)(p_{O_2}) \longrightarrow MO_{x+\delta}$

随着非化学计量氧化物的成分在其范围变化，测得的电压将会出现漂移。电压在氧化物成分范围之上或之下将会是稳定的。注意，这与非化学计量氧化物的局部压强密切相关(参见第 7.3 和 7.4 节)。

6.8.3　氧传感器

氧化钙稳定的氧化锆的一个重要应用就是作为一种氧传感器。在其最简单的形式中，传感器就是一个稳定氧化锆的膜片，该膜片把不同压强的氧气分隔开。高氧离子扩散系数将允许离子从高压部分移动到低压部分，以平衡两侧的压强差。在稳定氧化锆的膜片两侧上连接多孔的铂电极，则形成原电池，这个电池的电压和氧气的压强差成正比。电池可以表示为：



$$\mathrm{Pt}, O_2(p'_{O_2}) \parallel \text{稳定的氧化锆} \parallel O_2(p''_{O_2}), \mathrm{Pt}$$

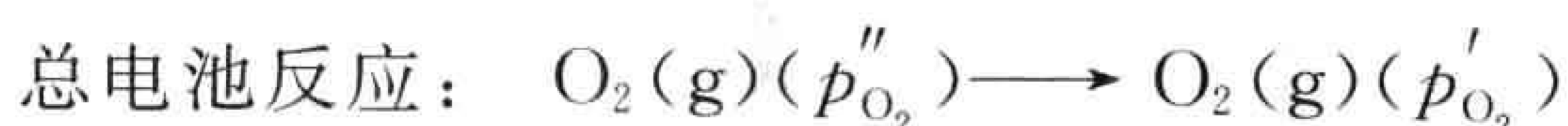
283 发生的反应为：



阳极反应：　$2O^{2-} \longrightarrow O_2(g)(p'_{O_2}) + 4e^-$



阴极反应：　$4e^- + O_2(g)(p''_{O_2}) \longrightarrow 2O^{2-}$



总电池反应：　$O_2(g)(p''_{O_2}) \longrightarrow O_2(g)(p'_{O_2})$

氧从电池的高压侧(p''_{O_2})输运到电池的低压侧(p'_{O_2})。由 Nernst 方程可得到电池电压与氧气压强的关系：

$$E_{\mathrm{cell}} = E^{\ominus} - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln Q$$

这种情况下，输运的电子数量 n 为 4，适当的反应商为

$$Q = \frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}$$

注意，对于这个电池的 $E^{\ominus}$ 等于 0：

$$E = -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right)$$

$$= -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left[\frac{\text{阳极气压(低)}}{\text{阴极气压(高)}}\right]$$

解这个等式可以得到局部的氧分压，即

$$p'_{O_2} = p''_{O_2}\exp\left(\frac{-4E}{RT}\right)$$

取高压 p''_{O_2} 作为参照，这样就可以很容易地确定未知压强 p'_{O_2}。通常看到的该方程形式如下：

$$E = +\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left(\frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}}\right)$$

$$E = +\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left[\frac{\text{阴极气压(高)}}{\text{阳极气压(低)}}\right]$$

式中，R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度(K)；氧气压强在大气压下测得。

原理同样适用于溶液，比如各种液态金属和血液中的氧。因为氧被溶解，测得的电压由溶液中氧的活度决定。对于低浓度的情况，活度可以由浓度来近似，因此 **284**

$$E = -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left\{\frac{[O_2\text{(溶液)}]}{p_{O_2}\text{(参考)}}\right\}$$

式中，$[O_2$(溶液)$]$是氧分子的浓度，假定比参照压强小。如参照压强取 1 个大气压(atm)，等式变成

$$E = -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln[O_2\text{(溶液)}]$$

这些等式把氧看作溶液中的分子。如果氧以原子形式存在，则等式中只需两个电子，电压的表达式为

$$E = -\left(\frac{RT}{2F}\right)\ln[O\text{(溶液)}]$$

传感器的设计由其最终用途决定。对于高温环境下的应用，一个内外侧都涂敷了多孔铂电极的稳定的氧化锆管就是一个很好的设计。这个管可以直接被用作氧含量的测量仪，其中参考压强为恒定的，如一个标准大气压，或者空气中氧气的压强(约 0.21 atm)。这个系统被利用在监测尾气中氧的含量，也就是汽车引擎的燃料利用率。被涂敷的氧化锆管被放置在引擎排出的尾气中(图 6.16)，取空气作为参考的压强，传感器输出的电压直接与空气燃料混合时的化学计量相关联。电压可用于改变进入引擎的燃料和空气的比例，从而自动地优化引擎效率。

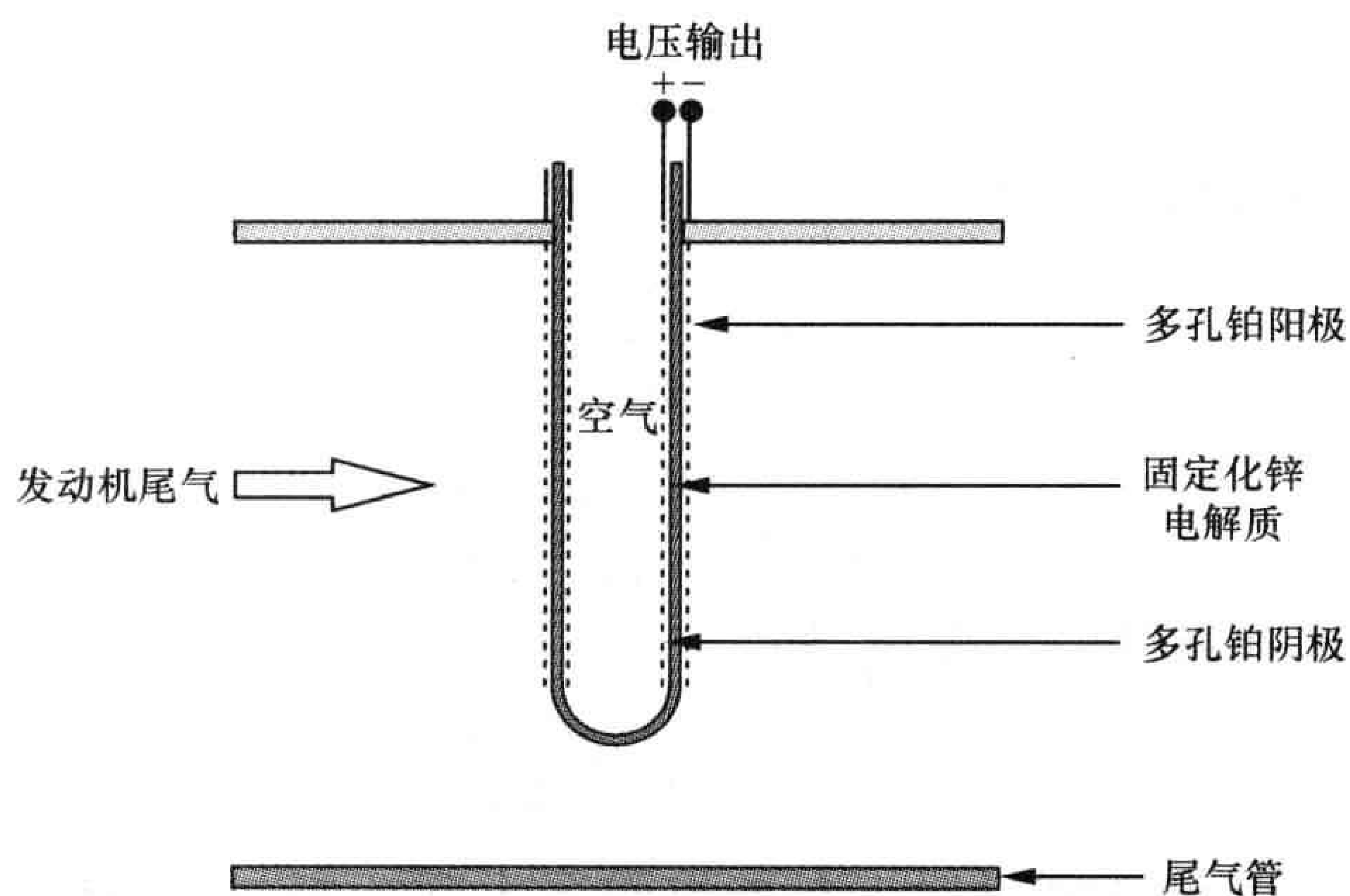


图 6.16 汽车尾气传感器示意图
配以稳定的氧化锆陶瓷管作为电解质。

6.8.4 氧气泵和库仑滴定

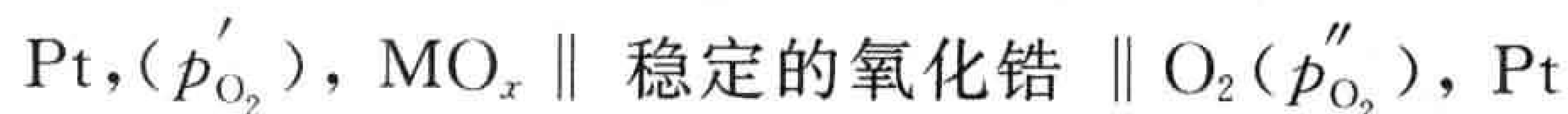
如果电流通过使用稳定的氧化锆电解质的电池，氧将从电解质的一侧传输到另一侧。因此，这种电池可以作为电化学泵，用于传输或移除非常精确监测到的氧。传输氧的量可以通过 Faraday 电解定律计算得到。传输的二价氧离子的摩尔数 δO 为

$$\delta O = \frac{It}{2F}$$

285

式中，I 为电流(A)；t 为时间(s)；F 为 Faraday 常数；分母中的系数 2 是因为每形成 1 mol 的 O^{2-} 离子会使得 2 mol 的电子参与反应。

这一技术被称为库仑滴定，它可以精确地改变非化学计量氧化物的成分。这里指的氧化物是电池中作为阳极的氧化物，并以氧作为阴极：



$$Pt,(p'_{O_2}),\ MO_x \parallel \text{稳定的氧化锆} \parallel O_2(p''_{O_2}),\ Pt$$

一般说来，库仑滴定的实际应用就是改变样品的组成成分，从而使电池能够达到平衡并且测量电池电压。电压可以被转变成 Gibbs 自由能或样品的平衡分压(图 6.17)(亦见第 7.4 节)。并非所有传输的氧都可以从氧化物基体被吸收或排除，因为样品周围的剩余体积将会利用一些氧，形成一个氧气氛。这一效应被用于校准。

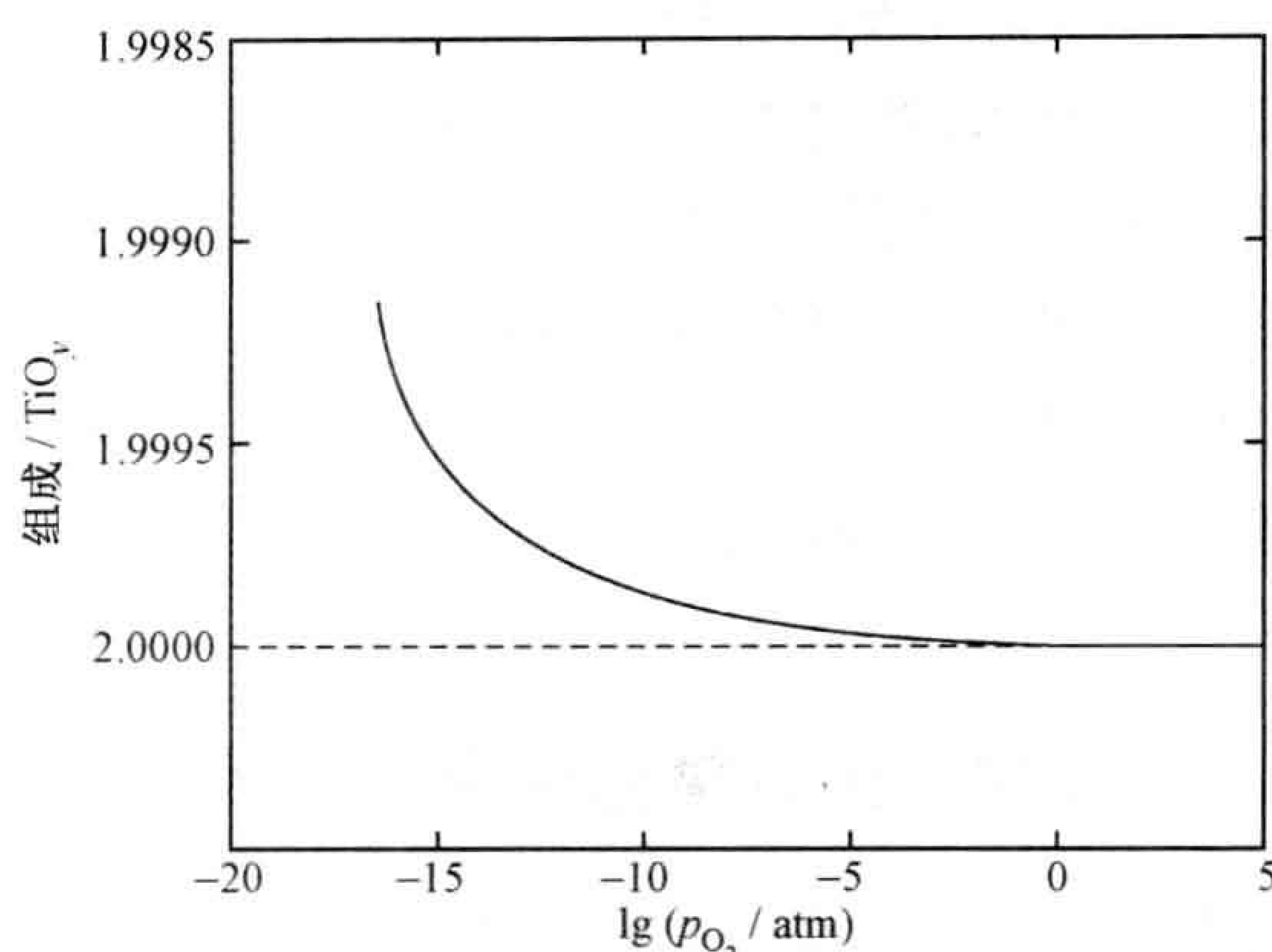


图 6.17

TiO_2的成分由于库仑滴定减少到TiO_y与对应的平衡氧分压作图,该平衡氧分压是由电池电压确定的,试样的温度为900℃。[数据来源:D-K. Lee, J-I. Jeon, W. Choi, and H-I. Yoo, *J. Solid State Chem.*, **178**, 185—193(2005)。]

6.9 质子(H^+离子)导体

质子,也就是H^+离子,作为导体是燃料电池中潜在的很重要的电解质。有许多氢氧化物、沸石和其他的水合物能传导氢离子,但是这些在中温环境下通常都是不稳定的,中温环境下,水或羟基会失去,所以其适用性有一定限制。本节仅仅介绍本质上并非可以传导质子的氧化物材料,但是引入了合适的晶格缺陷之后,可以通过某种方式使之实现质子传导功能。这些物质大多能维持质子传导性到高温。 **286**

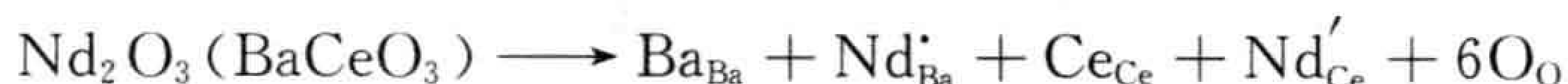
这之中最重要的就是以$BaCeO_3$和$BaZrO_3$为代表的、具有钙钛矿型结构的固体($A^{2+}B^{4+}O_3$形式)。至于晶格缺陷在传导质子这一行为中是如何起作用的,可以通过研究$BaCeO_3$进行了解。在空气中制备的$BaCeO_3$是绝缘的氧化物。如果用三价的M^{3+}离子掺杂在Ce^{4+}位置(参见第8.2和8.6节),它便可以转变成缺氧相。较低化合价离子的引入通过空位来平衡。以下是一个简单的置换反应的形式:



$$2BaO + M_2O_3(BaCeO_3) \longrightarrow 2Ba_{Ba} + 2M'_{Ce} + 5O_O + V_O^{2\cdot}$$

而且生成物相的化学式是$BaCe_{1-x}M_xO_{3-x/2}$。通常使用的典型掺杂水平为$x=0.05$。

需要注意的是,这一简单的形式隐藏着这样的事实,大量的化学技巧涉及在保证M掺杂剂仅发生在Ce^{4+}位置。例如,表面看来合适的掺杂剂离子Nd^{3+}被使用,它出现在Ce和Ba两种位置上,因此会抑制空位的形成。



$$Nd_2O_3(BaCeO_3) \longrightarrow Ba_{Ba} + Nd_{Ba}^{\cdot} + Ce_{Ce} + Nd'_{Ce} + 6O_O$$

被成功掺杂的材料一般是p型半导体。当它们在水蒸气中被加热时,氧空位被OH^-填满,后者占据O位置: **287**



$$O_O + V_O^{2\cdot} + H_2O \longrightarrow 2OH_O^{\cdot}$$

得到的相是良好的质子传输体，并可直到高温下都可以运行。

传导的机理被认为是质子跳跃。在电场作用下，一个质子可以从一个 OH^- 基团转移到一个邻近的 O^{2-} 离子中。同时，电场的方向可以保证质子沿着该方向跳动，并保证下一个跳动更容易。

质子导体将在第 8.8 节进一步讨论。

6.10 固体氧化物燃料电池

燃料电池与普通电池不同，前者化学驱动电池的反应物，即“燃料”，是不断由外界供应的(参见图 6.8)。这些电池用的电解质有很多种选择(参见本章扩展阅读)，但是从固体缺陷的角度讲，关系最密切的还是那些以固体氧化物为电解质的燃料电池。虽然人们已经广泛探索了用于质子传导的氧化物，但是固体氧化物燃料电池(通常简称 SOFC)一般意义上是指工作电解质为氧离子传导氧化物的燃料电池。

在氧化物离子导体中，稳定的氧化锆这一家族作为电解质材料被研究得最广泛，因为在高温环境中，它们有一个高的氧离子迁移数，$t_a=1$。最常使用的材料为氧化钙或氧化钇稳定的氧化锆电解质。电池可以通过稳定的氧化锆管制造。但是平板的设计会更适合插入电池中(图 6.18)。电池工作在大约 900℃ 温度下，这一高温用于维持足够高的氧传输，以实现电池的有效输出。

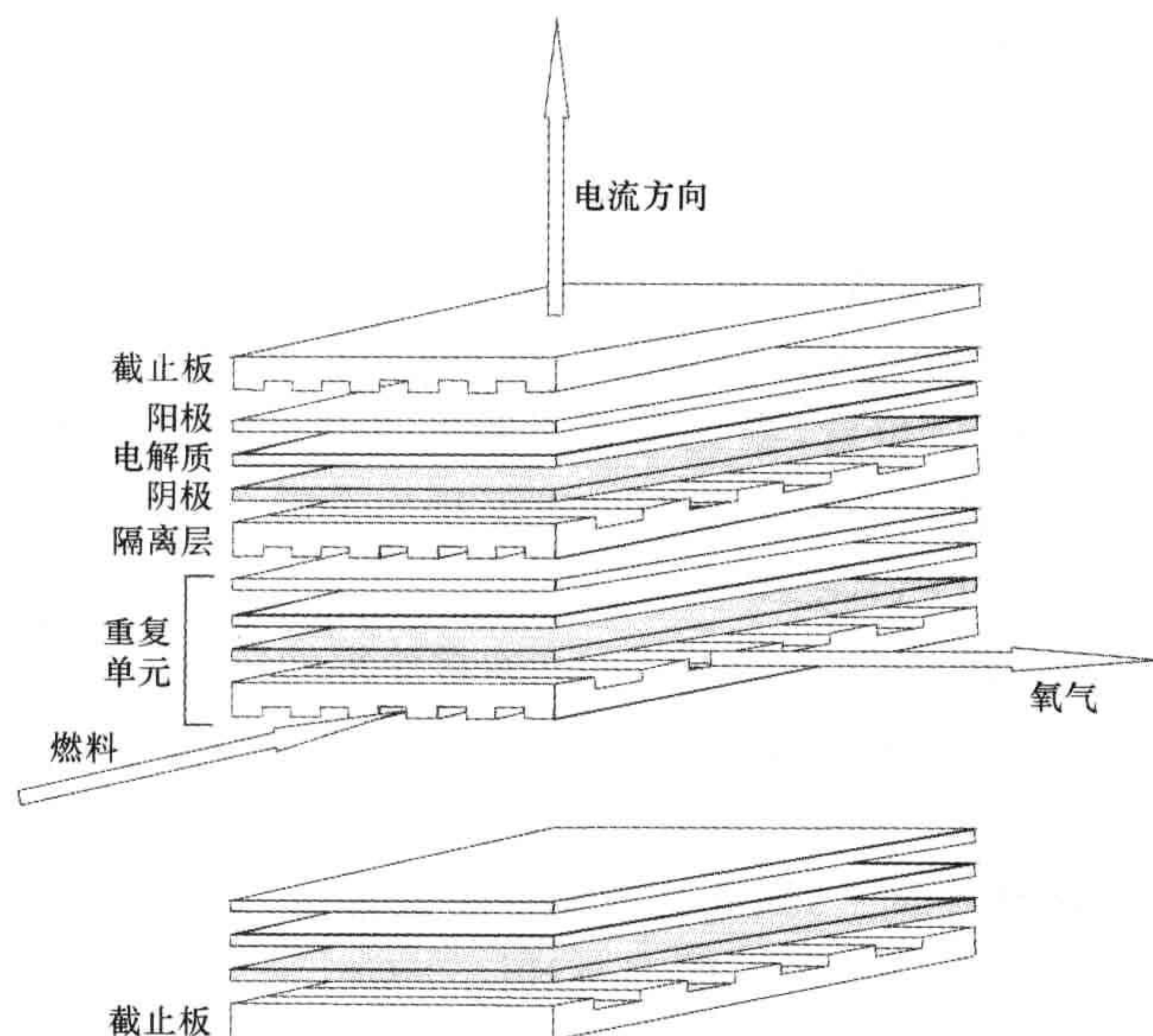
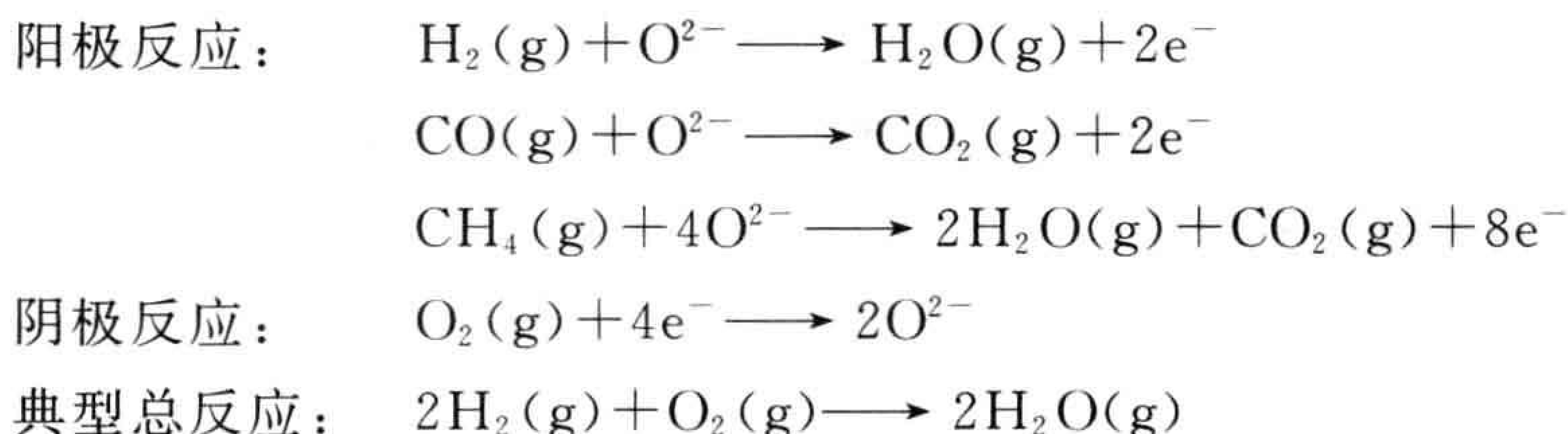


图 6.18 以稳定的氧化锆作为电解质的燃料电池示意图

这些电池的高温工作环境，使得电池的其他部件受到严重限制。它们必须在高温下保持稳定，热膨胀系数要与电解质的热膨胀系数兼容，还要满足所要求的电性能等。例如，阳极必须能把燃料气体、O^{2-}离子从电解质和电子运输到分隔板，完全处于还原状态下。目前，最受欢迎的阳极材料是与电解质中相同的稳定的氧化锆与镍混合的多孔金属陶瓷(一种陶瓷和金属的复合材料)。然而，现在最多的研究正专注于开发可替代的氧化物阳极材料。阴极材料也受到了类似的限制。目前最广泛使用的材料的化学式为$La_{1-x}Sr_xMnO_3$，其中有代表性的是$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$。分隔板也是钙钛矿型结构的氧化物，化学通式为$La_{1-x}Ca_xCrO_{3\pm\delta}$。这些氧化物材料既支持电子传导又支持离子传导。关于氧化物如何才能实现支持这两种传导的制作方法，将在第8.8节作更详细的讨论。

工作时，燃料流过阳极部分，并与来自电解质的氧化物离子发生反应。氧流过阴极，并在这里被还原，产生的离子从高氧压的阴极区域流到低氧压的阳极区域。 **288** 电池的具体反应由燃料种类决定。典型的反应为：



阳极反应：　$H_2(g)+O^{2-}\longrightarrow H_2O(g)+2e^-$

$CO(g)+O^{2-}\longrightarrow CO_2(g)+2e^-$

$CH_4(g)+4O^{2-}\longrightarrow 2H_2O(g)+CO_2(g)+8e^-$

阴极反应：　$O_2(g)+4e^-\longrightarrow 2O^{2-}$

典型总反应：　$2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(g)$

这种电池高温运行的优点是，可以采用多种不同燃料进行工作。然而，目前大量的研究正针对降低运行温度，主要目的是为了降低价格。

6.11 引言问题的解答

✦为什么离子导体对于电池运行至关重要？

电池是一个自足的单元，其中的化学反应物进行自发的化学反应，且由此产生的化学能被转变为外部电流。(工艺上，电池是由一个或多个原电池连接在一起组 **289** 成的，多个原电池的使用是为了增强功率输出。)在电池中，内部的电池化学反应产生的电子留在阳极，电子流经外部回路做功，比如驱动一台电脑，然后回到阴极。反应的完成全靠离子从阳极部分的电解质传输到阴极部分的电解质，或者相反。

为了完成这一化学能到外部电能之间的转变，必须保证电子不能穿越电池内部。基于这种原因，电解质必须是一个绝缘体。然而，为了使反应进行，电荷的传输又是必需的，所以，电解质必须能够传导离子。这样一来，电解质就需要由高离子电导率的绝缘体构成，使这种离子参与到电池的反应中。

✦氧传感器是如何工作的？

氧传感器的定义与电池的定义相似。电池通过自发的化学反应产生外电路电流。在氧传感器中，反应产生的电压用作氧浓度的测量，并且与标准氧气压，如纯氧或空气中的氧分压，进行比较。氧传感器的两极均为惰性金属电极，并且被可作为良好 O^{2-} 离子导体的固体电解质隔开。电解质通常为氧化钙或氧化钇稳定的氧化锆。

由电池(battery)或燃料电池产生的电压，即电池电动势，与电池反应的 Gibbs 自由能 ΔG_r 有下述简单的关系：

$$\Delta G_r = -nE_{cell}F$$

式中，E_{cell} 为电池(cell)电压；F 是 Faraday 常数；n 是电池反应中从阳极迁移到阴极的电子的摩尔数。电池电压取决于阳极组分和阴极组分的浓度。对于氧传感器有如下关系：

$$E_{cell} = -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left[\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right] = -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left[\frac{\text{阳极气压(低)}}{\text{阴极气压(高)}}\right]$$

式中，E_{cell} 是电池电压；R 为摩尔气体常数；T 为热力学温度(K)；F 为 Faraday 常数。解此等式可得到氧分压：

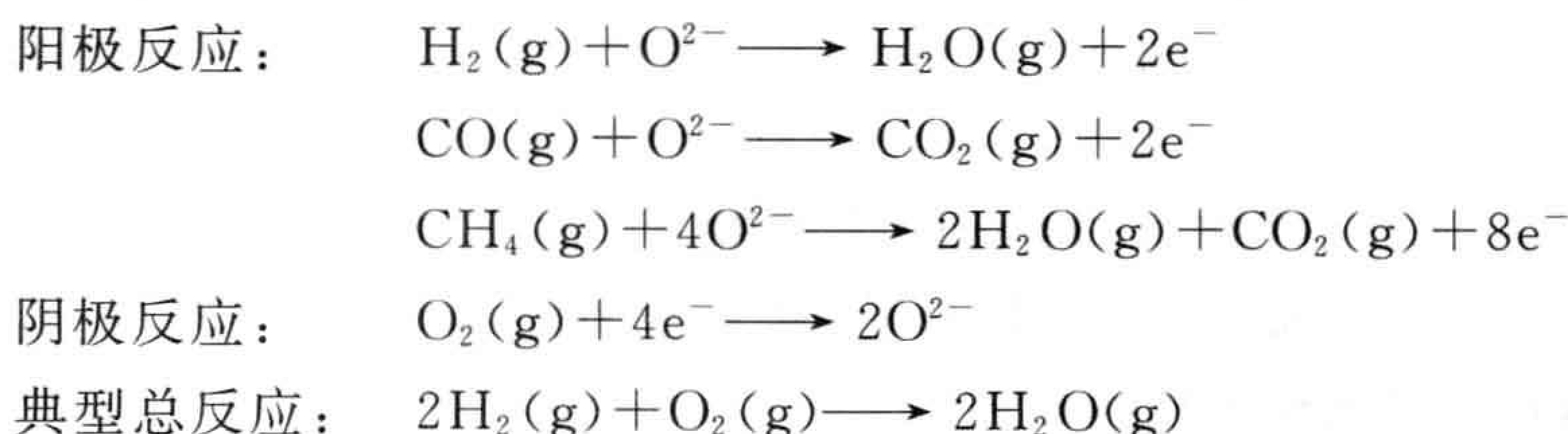
$$p'_{O_2} = p''_{O_2}\exp\left(\frac{-4E}{RT}\right)$$

290　高氧压 p''_{O_2} 作为参照压强，例如空气中的氧分压。在已知温度的前提下，通过测量电池电压就可以测出未知压强 p'_{O_2}。

✦什么是燃料电池？

燃料电池是电池的一种。普通电池内包含可以转化成电能的反应物，然而在燃料电池中，化学反应的反应物是不断从外部供应的。燃料电池的设计有很多种，有一种是固体氧化物燃料电池(简称 SOFC)。它是用氧化钙或氧化钇稳定的氧化锆。电池的工作温度大约在900℃，这一高温用于维持足够高的氧传输，以实现电池的有效输出。

工作时，燃料流过阳极并与从电解质传输来的氧离子发生反应。氧流过阴极而被还原，并且作为离子从高氧压部分被运输到低氧压部分。电池的具体反应由燃料种类决定。典型的反应为：



阳极反应：　$H_2(g) + O^{2-} \longrightarrow H_2O(g) + 2e^-$

$CO(g) + O^{2-} \longrightarrow CO_2(g) + 2e^-$

$CH_4(g) + 4O^{2-} \longrightarrow 2H_2O(g) + CO_2(g) + 8e^-$

阴极反应：　$O_2(g) + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$

典型总反应：　$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$

这种电池高温运行的优点是，可以采用多种不同燃料进行工作。然而，目前大量的研究集中在尽可能地降低运行温度方面。

问题和练习

快速测验

1. 假设基于相同的导电机制，正离子为下述哪种时，固体的导电性最强？

A. 一价正离子；

B. 二价正离子；

C. 三价正离子。

2. 在固体的电流传导中，正负离子均参与其中，并且负离子传导了总电流的四分之一，那么负离子迁移数为：

A. 0.25；

B. −0.25；

C. −0.75。

3. 离子传导的活化能可由下列哪个图像得到？

291

A. $\lg\sigma$ 相对于 $1/T$；

B. $\lg(\sigma T)$ 相对于 $1/T$；

C. $\lg\sigma$ 相对于 $1/(\sigma T)$。

4. 示踪扩散系数与由离子传导测量得到的扩散系数之比被称为：

A. Nernst-Einstein 比；

B. Haven 比；

C. 相关比。

5. 陶瓷试样的体相和晶界电导率可以用阻抗 Z 描述为下述两个量的关系：

A. Z' 与 Z''；

B. Z' 与 ω；

C. Z'' 与 ω。

6. 有熔融亚晶格的快离子导体包括：

A. 液态的正离子层；

B. 熔融的金属原子层；

C. 快速扩散的正离子。

7. β-氧化铝电解质中实现传导的离子为：

A. Al^{3+}；

B. O^{2-}；

C. Na^+。

8. ZEBRA电池利用了下列哪种反应？

A. 液态钠和硫；

B. 液态钠和镍的氯化物；

C. 液态钠和β″-Al。

9. 氧传感器中的电解质是哪个？

A. 稳定的氧化锆；

B. β-氧化铝；

C. 掺杂的$BaCeO_3$。

10. 钙钛矿型结构的氧化物，比如$BaZrO_4$，在作为质子导体时，需要掺杂引入：

A. 正离子空位；

B. 负离子空位；

C. H^+间隙子。

292

计算和问题

1. 估算示于图6.5(b)的$Lu_2Ti_2O_7$相的离子传导活化能。

2. 使用图6.6中的数据，估计掺杂了10%(摩尔分数)Nd_2O_3的Ce_2O中的V_O缺陷的(a)迁移能和(b)聚集能。

3. $EuNbO_4$相通过掺杂Nb_2O_5能够成为非化学计量的，离子的电导率$t_O \approx 1$，随着掺杂剂含量的增加而增长，但是σT与$1/T$间曲线的斜率不发生改变。(a)假设Nb不占据间隙的位置，写出Nb_2O_5和$EuNbO_4$的晶格缺陷反应式；(b)解释为什么电导率随着掺杂剂的浓度增加而增加；(c)利用$Eu_{0.77}NbO_{3.655}$如下的数据，计算O^{2-}离子传导的活化能。

$\lg \frac{\sigma T}{S \cdot K \cdot m^{-1}}$	温度/℃
−3.25	560
−3.62	500
−3.98	457
−4.3	412
−4.63	360
−5.19	315

数据改编自：K. Toda et al., *Solid State Ionics*, **136—137**, 25—30(2000)。

4. Na^+离子在玻璃中的电导率的值在下表中给出。(a)计算传导的活化能，700 K时电导率为0.00316 $S \cdot m^{-1}$；(b)计算该温度下，Na^+离子浓度为7.2×

10^{27}个·m^{-3}扩散系数D_σ的值；(c) 参照第5章问题5中的数据，计算该温度下的Haven比率。

电导率/(S·m^{-1})	温度/K
0.0316	803
0.0071	737
0.0011	653
0.00013	572
0.0000079	490

数据改编自：E. M. Tanguep Njiokop and H. Mehrer, *Solid State Ionics*, **177**, 2839—2844 (2006)。

5. 为什么用M^{2+}离子只可能替代β-氧化铝中的50%的钠离子，而M^{3+}只能替代33%？如果超过上述引入量，相的缺陷结构会是什么结果？

6. NaCl形成的标准Gibbs自由能是-384 kJ·mol^{-1}，$NiCl_2$的是62 kJ·mol^{-1}。计算ZEBRA电池的理想电压。 293

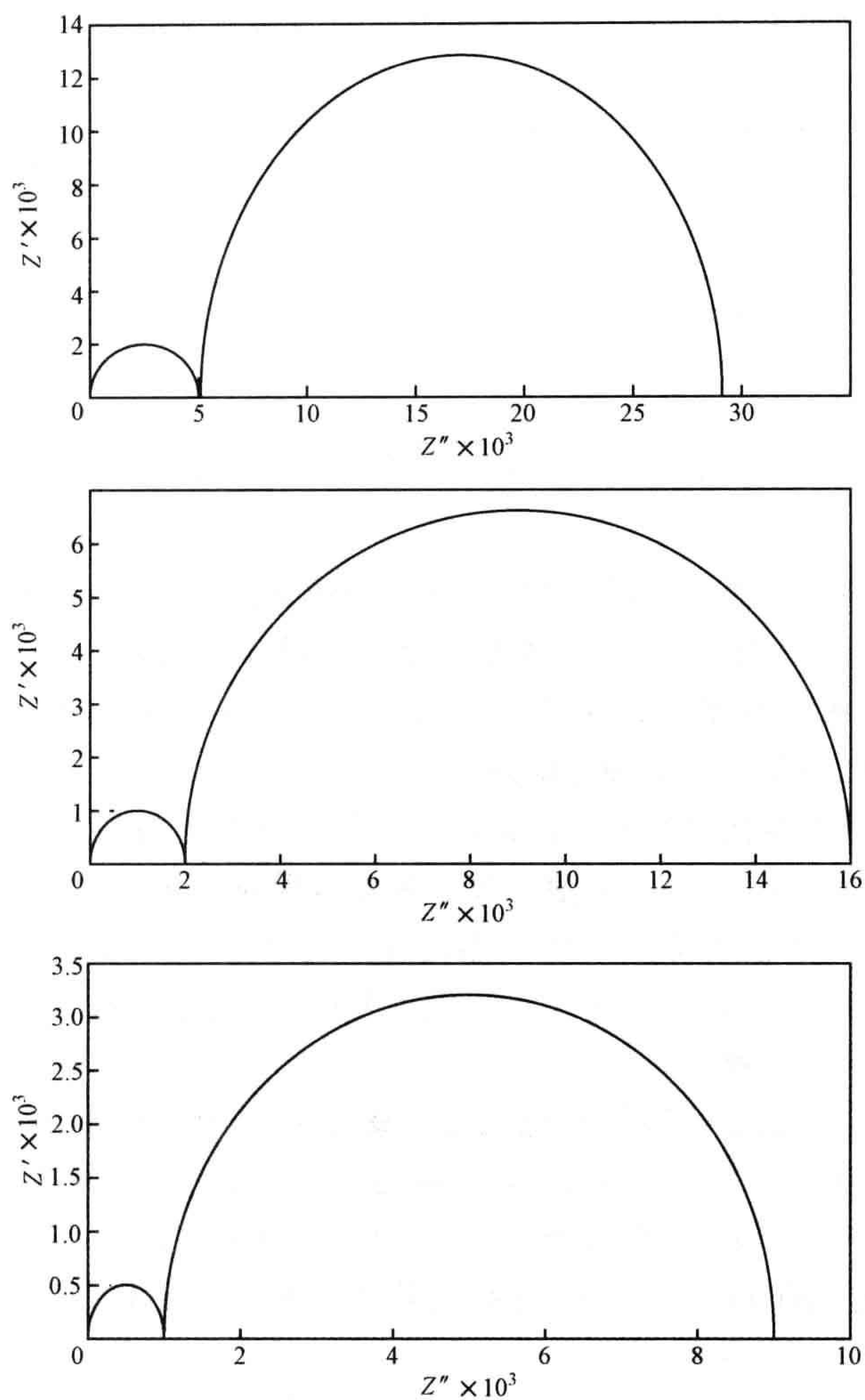
7. 一个电导性电池使用氧化钇稳定的氧化锆作为电解质。900℃时电池内部平衡压强为1.02×10^{-10} atm，电池外部的参考压强为7.94×10^{-18} atm。(a) 电池的电压是多少？(b) 温度降至800℃，参考压强变为1.61×10^{-19} atm，测定的平衡电压为946 mV。电池中的平衡氧气压强是多少？[数据来自D-K. Lee et al., *J. Solid State Chem.*, **178**, 185—193(2005)。]

8. 一个电导性电池使用氧化钇稳定的氧化锆作为电解质，用来测量$BaTiO_3$的非化学计量，使用氧气作为参考。(a) 画出电池示意图。(b) 通过电量滴定，在排除氧的方向，有300 μA的电流流过重16g的$BaTiO_3$试样片1500 s。计算经过这一处理后还原的$BaTiO_{3-\delta}$的组成。[数据来自D-K Lee and H-I. Yu, *Solid State Ionics*, **144**, 87—97(2001)。]

9. 下页图中分别表示直径为10.4 mm、厚度为1.68 mm的$SrTiO_3$多晶试样片在400℃、500℃和600℃时的阻抗图。(a) 试样的体积电阻值和晶界电阻值各是多少？(b) 体相传导的活化能是多少？(c) 晶界传导的活化能是多少？[数据来自S. K. Rout, S. Panigrahi, and J. Bera, *Bull. Mater. Sci.*, **28**, 275—279(2005)。]

10. (a) 计算1000℃时Cu_2O中电导率为0.19 S·m^{-1}的Cu^+的扩散系数，此温度下测定的Cu^+示踪剂在Cu_2O中的扩散系数为2.8×10^{-12} m^2·s^{-1}。(b) Haven比是多少？Cu_2O的晶胞为立方体，$a=0.4267$ nm，每个晶胞含2个Cu_2O(即$Z=2$)。 294

11. 1000℃时CaO中的Ca^{2+}离子的扩散系数为3×10^{-15} m^2·s^{-1}。(a) 估算该温度下Ca^{2+}的电导率。测得总的电导率为8×10^{-4} S·m^{-1}。(b) 这些值的对照说明什么？CaO的密度是3300 kg·m^{-3}。



题9图

扩展阅读

涵盖本章选定目录的总体介绍文献：

R. M. Dell and D. A. J. Rand, *Understanding Batteries*, Royal Society of Chemistry Cambridge, United Kingdom, 2001.

N. E. W. de Reca and J. I. Franco, Crystallographic Aspects of Solid Electrolytes, *Cryst. Rev.*, **2**, 241(1992).

M. Greenblatt, Ionic Conductors, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd

ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

R. E. Newnham, Structure-Property Relationships in Sensors, *Cryst. Rev.*, **1**, 253(1988).

F. W. Poulsen, N. H. Andersen, K. Clausen, S. Skaarup, and O. T. Sørensen Eds., *Fast Ion and Mixed Conductors*, Risø international Symposium on Metallurgy and Materials Science, Risø National Laboratory, Denmark, 1985.

H. Rickert, Solid State Electrochemistry, in *Treatise on Solid State Chemistry* Vol. 4, N. B. Hannay, Ed., Plenum, New York, 1976, Chapter 6.

关于阻抗的测量见：

Argilent Technologies Impedance Measurement Handbook, at www.argilent.com (2006).

关于燃料电池见：

M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245—4269(2004).

第一篇描述 β′-氧化铝电化学用途的论文：

Y. F. Y. Yao and J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453(1967).

若对科尔-科尔图(Cole-Cole plot)的间接说明有兴趣，请看：

A. B. Pippard, *Response and Stability*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1985, Chapter 3, especially, pp. 57—60.

关于燃料电池和电池的综述见：

M. Winter and M. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245—4269(2004).

295

第 7 章　非化学计量和本征导电性

297

✦成分变化如何改变固体的导电性?
✦非化学计量固体的电导率为什么会随着外部分压的变化而变化?
✦布劳沃图能表达什么信息?

7.1　氧化物中的非化学计量和电子缺陷

7.1.1　电子的和离子的补偿

固体的电学属性的重大改变可能源于成分的变化。氧化物已经被深入研究,可以以它们为例来解释这个现象。本章将介绍纯(单相)固体及其本征导电性,下一章将考虑用杂质和掺杂探讨其非本征导电性。请注意,下面被用来描述掺杂晶体的机制分成两个章节更为合理。

对于在氧化物中非化学计量比的出现导致的电学性质改变,直观化学知识能够提供很好的解释。大体而言,那些所有构成原子具有固定价态的材料,在常温下很少有成分的变化,故它们是电学绝缘体。这些固体以氧化物如 MgO、Al_2O_3 和 $MgAl_2O_4$ 为代表,在空气中高温环境下也是稳定的。在这些固体中任何微小的成分变化都能通过引入空位或者间隙原子(或离子)的方式进行补偿。另一方面,价态能够变化的氧化物展现出成分的变化和相关的导电性。例如,绿色的绝缘粉末氧化镍(NiO),或者无色的铁电体钛酸锶($SrTiO_3$),能通过增加或者减少氧原子的数量(相对于金属原子的数量)而转变成导体,形成一种非化学计量的复合物。事

298

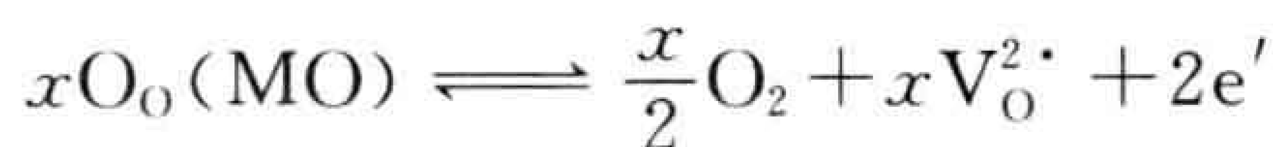
实上,钛酸锶甚至具有超导体的性质。过渡金属复合物和氧化物(如 MgO)之间的差异是,可以通过价态变化,即电子补偿,这种较低的能量代价来补偿成分的变化。成分的改变很容易分成两类:成分改变导致的金属过量相和金属不足相(氧过量相)。

7.1.2　金属过量相

以离子型氧化物(MO)为例,通过失去氧,该材料能转变成金属过量的非化学计量材料。当仅有中性的氧原子从晶体中移去,每个被移去的负离子将留下两个电子,从而导致导电性。氧的失去使材料成为具有氧空位的非化学计量氧化物

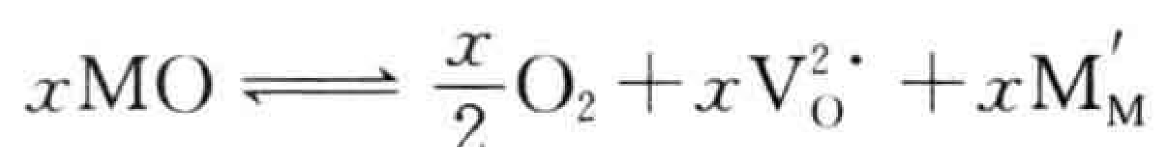
MO_{1-x}，或者结构能够吸收失去的氧，并通过引入正离子间隙的方式来补偿，得到的化学式为 $M_{1+x}O$。

负离子空位的引入可表达为



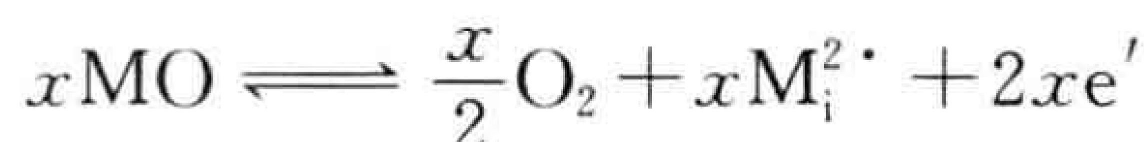
$$x\mathrm{O_O(MO)} \rightleftharpoons \frac{x}{2}\mathrm{O_2} + x\mathrm{V_O^{2\cdot}} + 2\mathrm{e}'$$

电子可以是自由的，也可以与可变价态的正离子相结合，M^{2+}（M_M）离子化地转变成 M^+（M_M'）：



$$x\mathrm{MO} \rightleftharpoons \frac{x}{2}\mathrm{O_2} + x\mathrm{V_O^{2\cdot}} + x\mathrm{M_M'}$$

间隙金属离子的引入可表达为



$$x\mathrm{MO} \rightleftharpoons \frac{x}{2}\mathrm{O_2} + x\mathrm{M_i^{2\cdot}} + 2x\mathrm{e}'$$

这里间隙正离子有两个有效正电荷，$M_i^{2\cdot}$。如前所述，如果正离子能有一个较低价态，间隙的 M^+ 离子能成为

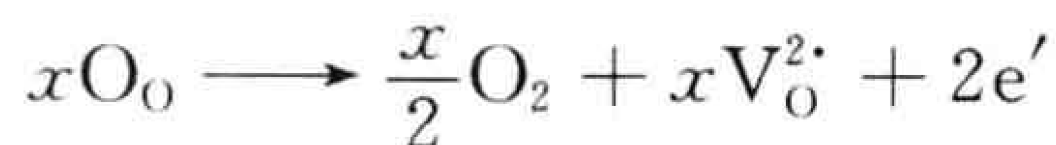


$$2x\mathrm{MO} \rightleftharpoons x\mathrm{O_2} + 2x\mathrm{M_i^{\cdot}} + 2x\mathrm{e}'$$

在这些材料中，非化学计量导致电子的引入。电学性质与额外电子受到其他物质束缚作用的强弱有关。一般而言，如果有足够的能量提供，它们从一个正离子移动到另一个正离子，这个晶体将具有导电性。通常由光提供电子迁移所需要的能量，以至于材料显示光导电性。当热能足够使电子自由移动，导电性将随温度的增加而增加，这种固体为 n 型半导体。ZnO 和 CdO 都被认为是通过形成金属间隙而使金属过量，尽管出现在这两种半导体材料中的缺陷物种比前面提到的简单形式(参见第 1.11.5 节和 4.3.5 节)要复杂。

可以精确地将同样的原理应用于从组成角度看更为复杂的氧化物。然而，在这些材料中，化学计量变化的电学效应存在相当大的不确定性。这可以通过 $SrFeO_{2.75}$ 来进行解释，该材料源于母体立方钙钛矿 $SrFeO_3$，主要由 Sr^{2+} 和 Fe^{4+} 组成。一般在制备过程中会产生成分在 $Sr_2Fe_2O_5$（$SrFeO_{2.5}$）和 $SrFeO_{2.75}$ 之间的材料，其电学方面的结果可以采用前面讨论的金属过量复合物以同样的方法进行分析。可以发现，其机理为氧空位出现，而不是正离子间隙形式。可以表达为

299



$$x\mathrm{O_O} \longrightarrow \frac{x}{2}\mathrm{O_2} + x\mathrm{V_O^{2\cdot}} + 2\mathrm{e}'$$

电子被认为局域在 Fe^{4+} 离子周围，将其转变为 Fe^{3+}：



$$2\mathrm{Fe_{Fe}} + 2\mathrm{e}' \longrightarrow 2\mathrm{Fe_{Fe}'}$$

这个材料可以认为是一个 n 型半导体。在低温下形成的钙铁铝石 $Sr_2Fe_2O_5$（参见第 4.9 节）的氧空位尽管是定域，但并不改变这个解释。

富金属材料中的全部情况总结在图 7.1 中。

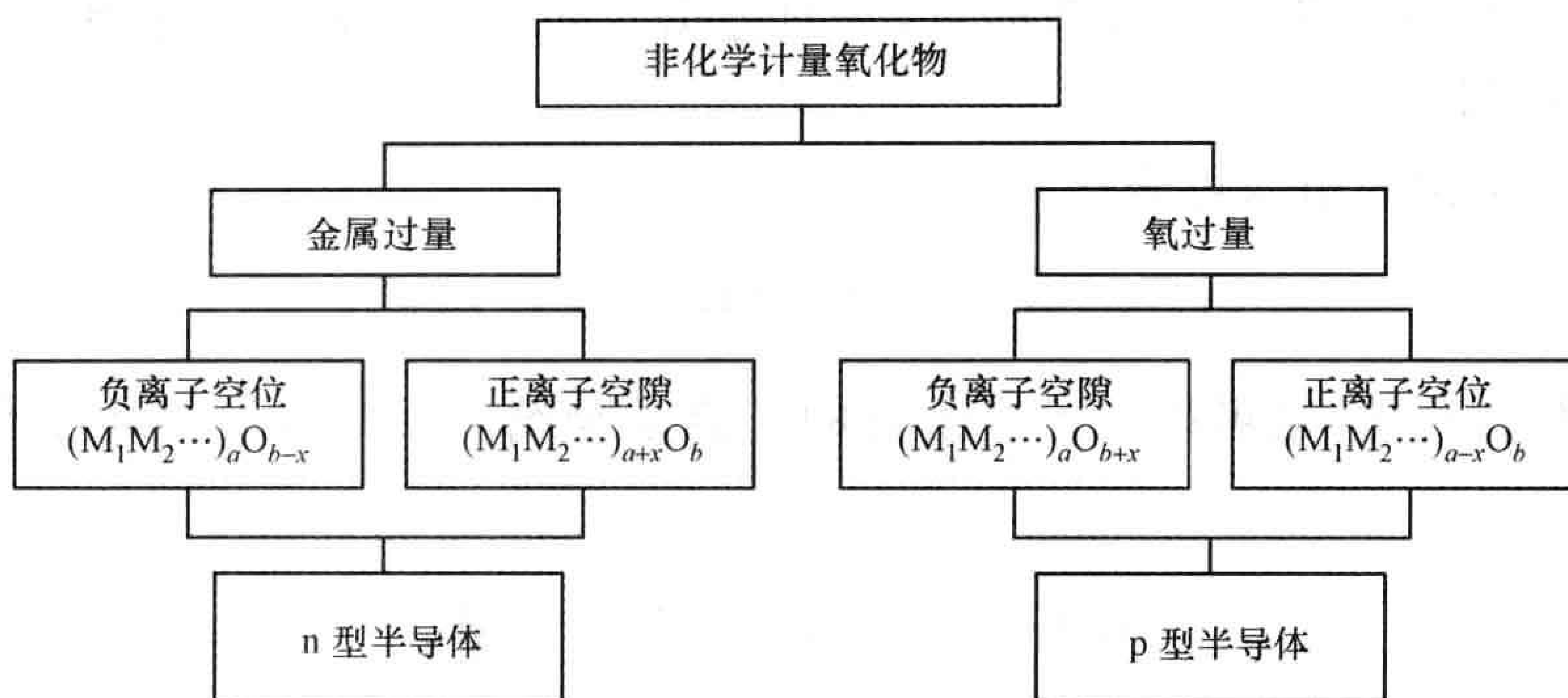


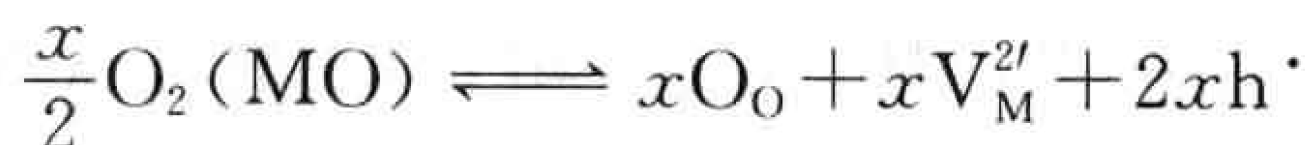
图 7.1　氧化物中非化学计量的电子效应示意图

7.1.3　氧过量相

离子氧化物(MO)可以通过获得氧原子成为氧过量的非化学计量材料。当中性的氧原子添加到晶体中，每个被添加的原子可以捕获两个电子形成负离子，这将导致空穴的出现和导电性。氧原子的获得可以通过正离子空位得到平衡，形成非化学计量比的氧化物($M_{1-x}O$)，或者通过引入负离子间隙的方式来补偿，表示为 MO_{1+x}。

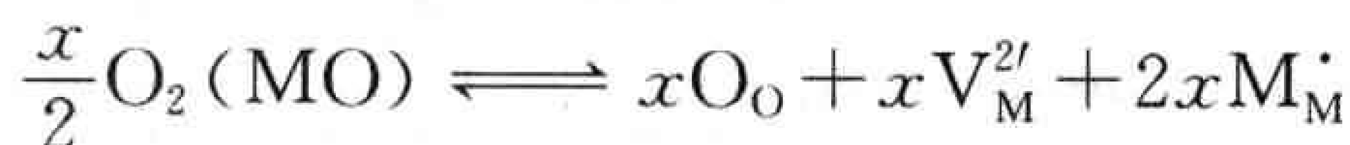
300

形成的负离子空位可以表示为



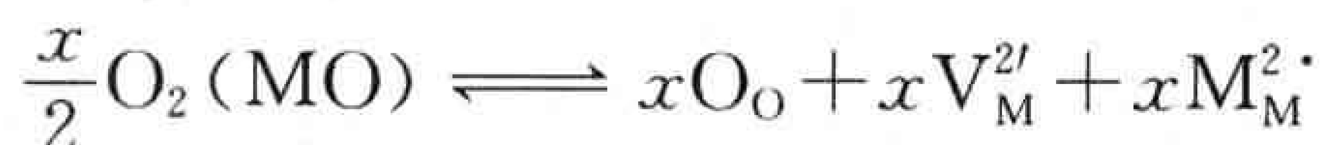
$$\frac{x}{2}O_2(MO) \rightleftharpoons xO_O + xV_M^{2\prime} + 2xh^{\cdot}$$

若材料中的正离子具有一个高的价态，空穴位于正离子周围，使它们的电荷从 M^{2+} 变为 M^{3+}：



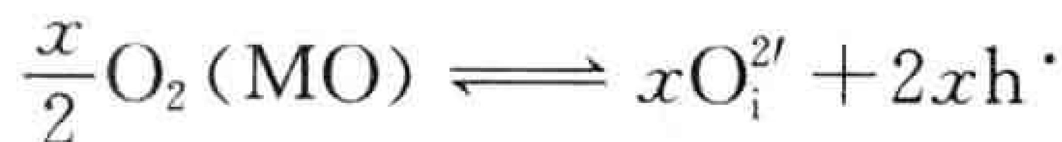
$$\frac{x}{2}O_2(MO) \rightleftharpoons xO_O + xV_M^{2\prime} + 2xM_M^{\cdot}$$

或者，两个额外的正电荷使之变为 M^{4+}：



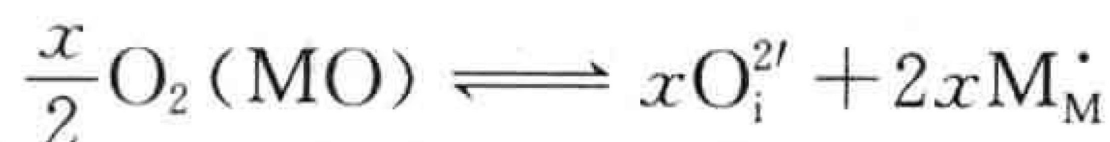
$$\frac{x}{2}O_2(MO) \rightleftharpoons xO_O + xV_M^{2\prime} + xM_M^{2\cdot}$$

形成的间隙氧可以表示为



$$\frac{x}{2}O_2(MO) \rightleftharpoons xO_i^{2\prime} + 2xh^{\cdot}$$

空穴保留在正常的正离子上，使它们从 M^{2+} 转变为 M^{3+} 或 M^{4+}：



$$\frac{x}{2}O_2(MO) \rightleftharpoons xO_i^{2\prime} + 2xM_M^{\cdot}$$

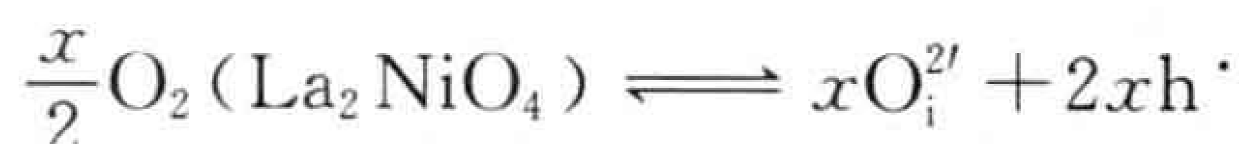


$$\frac{x}{2}O_2(MO) \rightleftharpoons xO_i^{2\prime} + xM_M^{2\cdot}$$

在光辐照下，如果空穴能获得足够能量而从正离子周围移走，材料将具有光电

导。热能也有可能驱动空穴，这样的材料为 p 型半导体。过渡金属氧化物 NiO 和 CaO 具有这种行为(参见第 1.11.4 和 4.3.2 节)。

氧化物 La_2NiO_4 具有 K_2NiF_4 结构(图 7.2)，提供了氧过量的三元氧化物的典型例子。该氧化物能接纳氧到 $La_2NiO_{4.24}$ 结构中。尽管金属空位和间隙氧提供了化学计量比的不平衡，实际上，额外的氧是以间隙的形式出现，主要分布在钙钛矿层片结构之间的区域。假设某种离子材料的电荷平衡通过空穴的产生来保持，则有



$$\frac{x}{2}O_2(La_2NiO_4) \rightleftharpoons xO_i^{2\prime} + 2xh^{\cdot}$$

在前面的例子中，空穴能保留在正离子上，将后者转换为较低的价态。La 上的电荷被保持为 La^{3+}，空穴的存在必然使 Ni^{2+} 正离子转变为 Ni^{3+}：



$$\frac{x}{2}O_2 + 2Ni_{Ni}(La_2NiO_4) \rightleftharpoons O_i^{2\prime} + 2xNi_{Ni}^{\cdot}$$

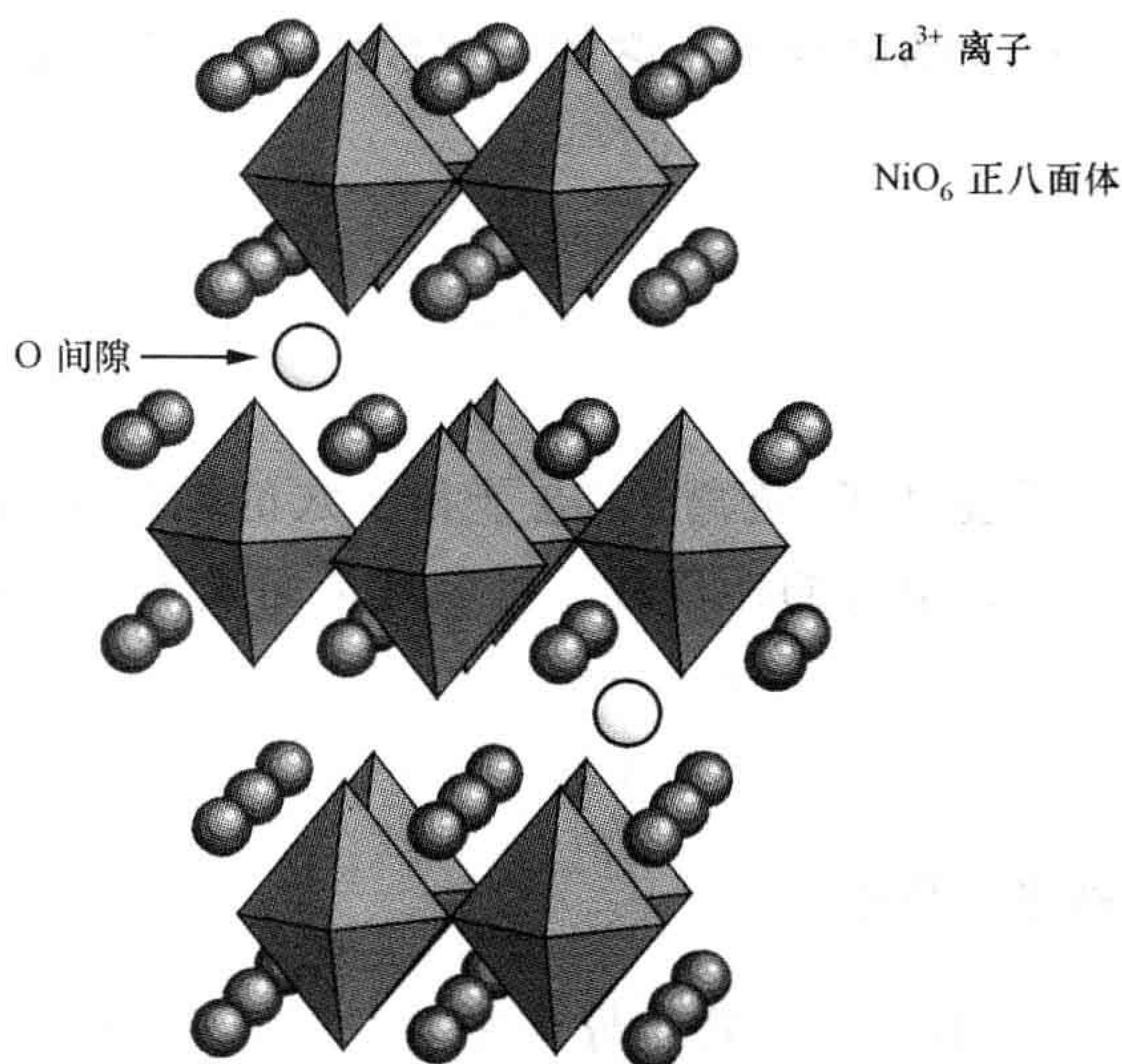


图 7.2 间隙氧原子在氧化物 La_2NiO_{4+x} 和 La_2CuO_{4+x} 的 K_2NiF_4 结构中的位置

该材料被认为是一个空穴(p 型)半导体。然而，在这个复合物中，间隙氧离子能迅速扩散，其氧的扩散系数高于一般情况，以至于显示了高的氧扩散性和导电性，这涉及混合电导(参见第 8.7 节)。

相关的 La_2CuO_4 相(参见第 4.3.3 节)是相似的。在这两种材料中，存在有力的证据认为间隙氧原子并不是随机分布，而是部分或者完全有序分布，这与制备条件有关。这在高温超导领域具有十分重要的意义(参见第 8.6 节)。 **301**

富氧材料中的全部情况总结在图 7.1 中。

7.2　电导率与缺陷

7.2.1　电导率和缺陷浓度

如果材料的导电性由正离子、负离子、电子和空穴的贡献组成，如方程(6.1)中的离子电导率能够扩展为包含电子缺陷：

$$\sigma = \sigma_{\text{cation}} + \sigma_{\text{anion}} + \sigma_{\text{electrons}} + \sigma_{\text{holes}}$$
$$= c_a q_a \mu_a + c_c q_c \mu_c + c_e q_e \mu_e + c_h q_h \mu_h$$

式中，σ 是电导率($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}=S\cdot m^{-1}$)[①]；$c_a$和类似的四个参量为迁移电荷载流子的浓度(计数・$m^{-3}$)；$q_a$和类似的四个参量为离子带有的电荷(C)；$\mu_a$和类似的四个参量为离子的迁移率($m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)。因此，电导率直接与缺陷出现的数量成比例(半导体器件的电学行为是以这种方式来控制的)。

302

每种电荷载流子相关的电导率与它的迁移数之间可以定义为

$$\sigma_c = t_c\sigma$$
$$\sigma_a = t_a\sigma$$
$$\sigma_e = t_e\sigma$$
$$\sigma_h = t_h\sigma$$

这里 $\sigma_c,\sigma_a,\sigma_e,\sigma_h$ 分别为正离子、负离子、电子和空穴的电导率，而 t_c,t_a,t_e,t_h 分别为正离子、负离子、电子和空穴的迁移数。可以从下面式子看到它们之间的关系：

$$\sigma = \sigma(t_c + t_a + t_e + t_h)$$
$$t_c + t_a + t_e + t_h = 1$$

7.2.2　空穴，电子和价态

上面谈到的观点表明，在氧化物半导体中电子和空穴(通常)是位于正离子上，该正离子出现可变的价态，例如 Ni^{2+}/Ni^{3+} 或者 Cu^{2+}/Cu^{3+}。在这种模型中，电导率可以通过跳跃机制的方式来发生，电荷从一个位置跳跃至另一个位置，类似于扩散过程[②](参见第5和第6章)。然而，很难确定电荷态的局域性是否符合实验观察的结果。当前，研究该问题可行的方法是运用量子力学方法进行计算。为了说明

---

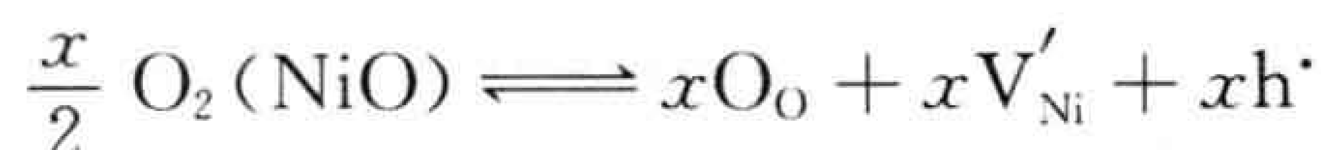
①　注解：许多已发表论文中常用 cm 而不是 m。电导率由 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 转换为 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$，只需乘以100；电导率由 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 转换为 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，只需除以100。

②　理论上跳跃电导率有很多种方式。在半导体物理中，最著名的是莫特的可变距离跳跃模型。它适用于无序的体系，如在带隙中有局域态。在这种体系中，低温电导率与 $\exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ 成比例，其中 T 为温度，T_0 为常数。莫特定律的发现很好地解释了低温下掺杂半导体的电导率。当跳跃涉及价态变化，这种方法就不适用了(一般发生在较高温度)。在这种情况下，认为电导率与原子扩散提供的替代方法一致。

这些情况，接下来用两个简单氧化物氧化镍 NiO 和氧化锌 ZnO 为例子。

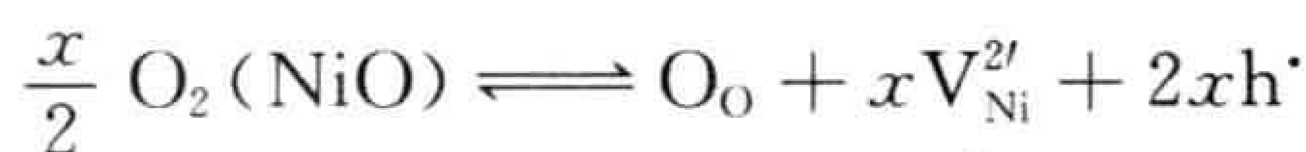
氧化镍是典型的非化学计量氧化物，已经被广泛研究了至少 30～40 年。尽管如此，仍然对一些缺陷出现的电学特性认识不清。普遍接受的观点认为该材料是氧过量的，并且出现的结构缺陷是正离子空位。尽管有可能导电性是通过空穴的方式产生，但是仍然存在对这些电荷载流子位置的描述的不确切性。

最早的模型认为，在温度高于或者低于 1220 K，缺陷反应可以用以下方程来表示： 303



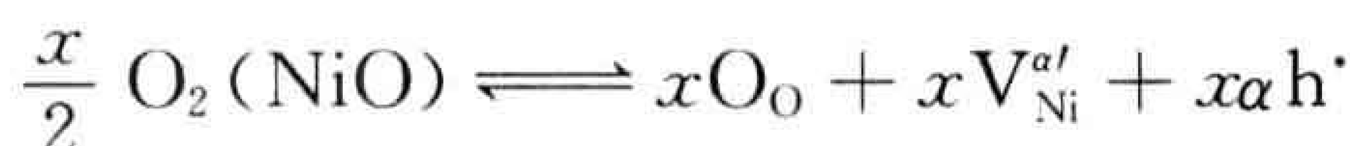
$$\frac{x}{2}O_2(NiO) \rightleftharpoons xO_O + xV'_{Ni} + xh^{\cdot}$$

当高于这个温度，可以更恰当地改写为



$$\frac{x}{2}O_2(NiO) \rightleftharpoons O_O + xV^{2\prime}_{Ni} + 2xh^{\cdot}$$

现在一个更真实的可能情况可以表达为



$$\frac{x}{2}O_2(NiO) \rightleftharpoons xO_O + xV^{\alpha\prime}_{Ni} + x\alpha h^{\cdot}$$

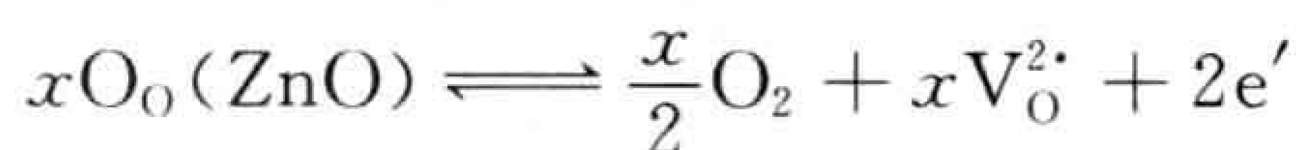
式中，电荷 α 与温度相关，可以是 0，1 或者 2。传统上认为，空穴是局域在 Ni^{2+} 离子上形成 Ni^{3+} 离子。然而，最近的计算表明，空穴更趋于与 O^{2-} 离子结合而形成 O^{-}。对该材料电子结构的解析需要进一步计算。

氧化锌已研究了几十年，其缺陷情况与氧化镍相似。通常，非化学计量比的 ZnO 是一种 n 型半导体。过去，一般认为由于 Zn 过量使之形成 Zn^{+} 间隙：



$$2xZnO \rightleftharpoons xO_2 + 2xZn_i^{\cdot} + 2xe'$$

然而计算结果显示，这种情况的出现仅仅在有限条件范围内是正确的。尽管计算在细节上有所不同，但是现在相当可能的是，在富锌条件下氧空位是主要缺陷：



$$xO_O(ZnO) \rightleftharpoons \frac{x}{2}O_2 + xV_O^{2\cdot} + 2e'$$

当可能是间隙锌情况的时候，这些缺陷的形成能高于氧空位形成能。就 NiO 而言，为了指出电子和空穴的位置，需要继续进行理论研究。

7.2.3 局域电子和极化子

如果电导是通过前面章节中扩散过程来进行的，则许多对过渡金属氧化物半导体电导率测量的结果是很容易解释的。以含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的 Fe_3O_4 为例。电导通过电子从 Fe^{2+} 跳跃至 Fe^{3+} 获得，至少从理论上讲是这样。相似地，轻微的非化学计量比氧化钴 $Co_{1-x}O$，能被认为是含有 Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子。电导的出现可以想象为空穴从一个 Co^{3+} 离子向 Co^{2+} 离子扩散。

这实际上是一个电导率离子模型，可处理局域在正离子上的电子或者空穴。304 然而，这个简单的模型在考虑其他相互作用的时候需要修正。例如，一个电子将吸引正离子和排斥负离子，而一个空穴则是相反的情况。结构的极化（畸变）局域在带电粒子周围，很容易考虑到带电粒子和畸变跳跃到一起而成为准粒子——极化子。

当这种相互作用很弱时，该极化子被称为大极化子。大极化子具有类似于自由粒子的属性，认为它在一个能带内移动。能带理论方程在作了小的修正，尤其是对电子和空穴的有效质量作小修正的情况下是适用的。当这种相互作用很强时，周围结构有很大的畸变，小极化子模型是适用的。在这种情况下，带电的离子被强烈地限制着，带电粒子的移动是通过跳跃机制进行的。这两个机制的不同在于电导率的温度变化和导电实体的迁移不同（见下文）。

结构畸变可通过许多方法形成电子的捕获陷阱。处于一个规则的 MO_6 八面体配位环境里的过渡金属离子 Cr^{2+}、Mn^{3+}、Co^{2+}、Ni^{3+} 和 Cu^{2+}，通过八面体的伸缩出现两个长键和四个短键，或者出现四个长键和两个短键，可以使结构更加稳定。这被称为 Jahn-Teller 效应。这个畸变能有效捕获正离子上的电子或者空穴。如在 $BaBiO_3$ 这类固体中，捕获之所以能发生是因为结构的畸变。在这种情况下，铋离子有两个不同的价态，即有一个孤对电子的 Bi^{3+} 离子和没有孤对电子的 Bi^{5+} 离子。孤对电子能引起结构上相当大的局部不对称，因此容易阻止电荷的迁移。

7.2.4　缺陷和跳跃电导率

通过不连续跳跃方式，电子移动等同于原子扩散（参见第5章）和离子电导（参见第6章）。迁移粒子上的电荷是 $\pm e$，而不是 $\pm Ze$。此外，在离子电导中，晶体结构的几何因子能够被非化学计量相的成分因子所替代。这是因为一个可移动的粒子只能跳跃到一个合适的离子所占据的位置。因此，一个在 Co^{2+} 离子上的空穴（Co^{3+}）只能跳跃到一个邻近的 Co^{2+} 离子可占据的位置上。一般而言，可以描述出可移动电荷（电子 e' 或者空穴 $h^{\cdot}$）占据总位置数的分数比例为 φ，电荷能跳跃到未占据位置的分数比例为 $1-\varphi$。现在用这项 $1-\varphi$ 替代几何因子，则方程(6.2)可写为

$$\sigma = (1-\varphi)\left(\frac{c\nu a^2 e^2}{kT}\right)\exp\left(\frac{-\Delta h_{\mathrm{m}}}{kT}\right) \tag{7.1}$$

305 式中，$1-\varphi$ 是电荷能跳跃到未占据位置的比例；c 为晶体中可移动电子或者空穴的浓度；a 为跳跃的距离；e 是电子或者空穴的电量；ν 为跳跃频率；k 为 Boltzmann 常数；T 是热力学温度(K)；Δh_{m} 为迁移时从一个稳定位置到另一个位置需要克服的能垒高度。

与几何因子不同，因子 φ 的值将随成分而变化。假设在真空中加热化学计量

氧化物 MO_2，以至于它失去氧。初始，所有的正离子是 M^{4+} 态，可以期望这个材料是绝缘体。若以气相的状态移去 O^{2-}，则在晶体中留下的电子将局域在正离子位置而产生一些 M^{3+} 正离子。该氧化物有少许 M^{3+} 正离子存在于 M^{4+} 基体中，而热能则允许电子从 M^{3+} 位置向 M^{4+} 位置跳跃。因此，该氧化物应该为 n 型半导体。随着 M^{3+} 增加，电导率将增加，直至 $\varphi=0.5$ 或者 $x=1.75$，这时候有相等数量的 M^{3+} 和 M^{4+} 正离子出现。而后继续减少，最后差不多所有的离子均是 M^{3+} 态，只有少数 M^{4+} 存在。很容易想象，此种条件下为从一个位置到另一个位置的空穴跳动，因此材料将是一个 p 型半导体。最终，在 $x=1.5$ 时，所有的正离子将为 M^{3+} 态，M_2O_3 为绝缘体（图 7.3）。

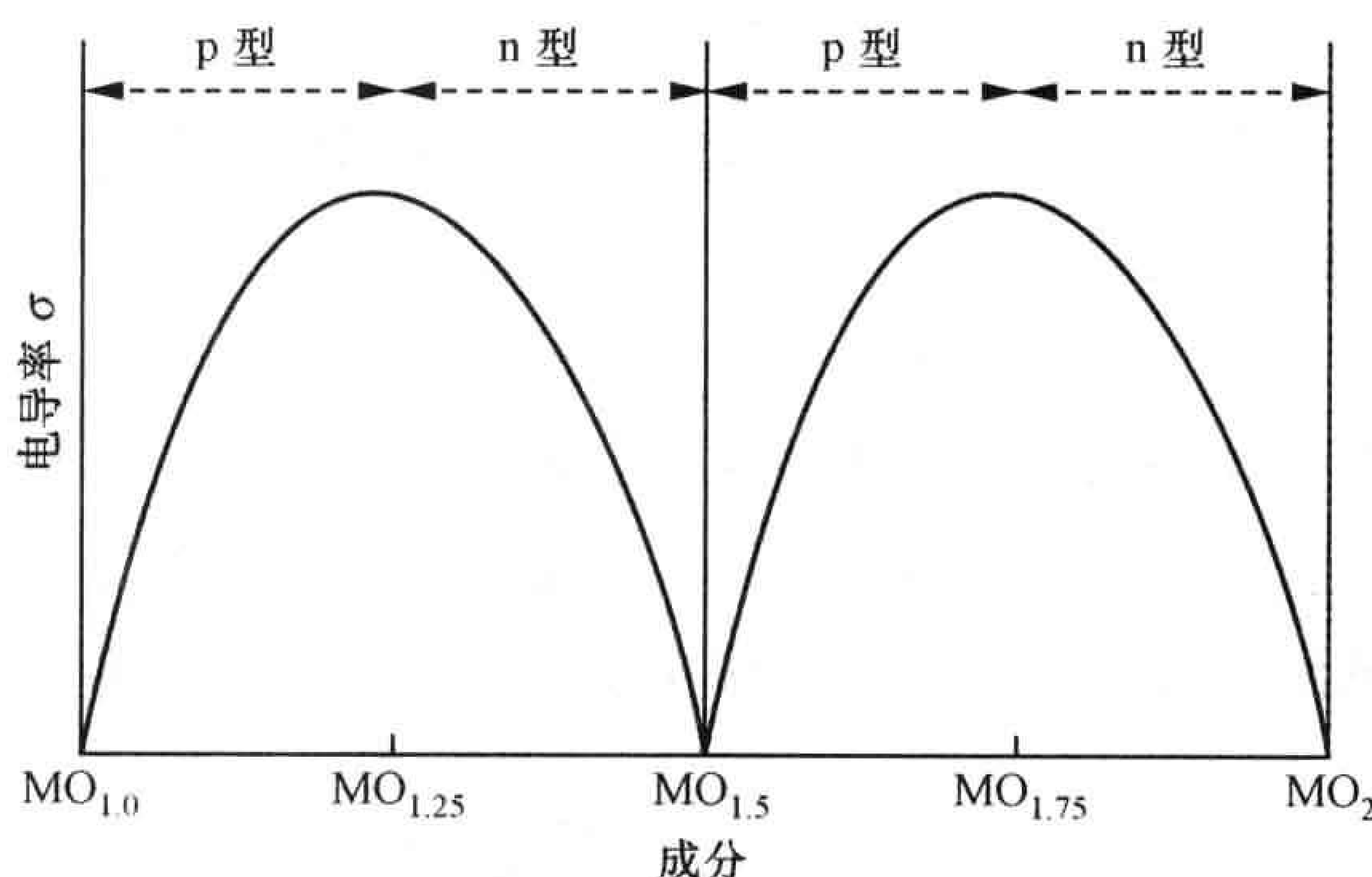


图 7.3 对于跳跃式半导体氧化物 MO_x 来说，电导率与成分关系的理论变化
其中 x 在 1.0～2.0 之间。

此种情况也能在从 M_2O_3 到 MO 之间的成分范围内重复出现。M_2O_3 的轻微还原，将产生一些 M^{2+} 正离子存在于 M^{3+} 基体中，导致了 n 型半导体特征。当 MO_x 的成分范围在 $x=1.5$ 和 $x=1.25$ 之间时，一直都是如此。在成分为 $MO_{1.25}$ 时，电导率达到最大值。进一步还原，将导致比 M^{2+} 少得多的 M^{3+} 正离子，当成分范围在 $x=1.25$ 和 $x=1.0$ 之间时，表现出 p 型半导体行为。化学计量组成 MO 应该为绝缘体。

7.2.5 能带与跳跃式电导

306

非局域（能带理论）的电导机理与类扩散跳跃式电导机理哪一个可以更完美地解释实验获得的电导率的结果，在实践中并不总是容易确定的，但是可以通过比较固体中载流子的电导率和迁移率的理论表达式来实现。

若金属很好地服从能带理论，且借由电子导电，则其电导率可写为

$$\sigma = ne\mu_e$$

式中，n 为金属中移动电子的数目，在较小的温度范围内几乎为常数；e 为电子电荷

量；μ_e 为电子的迁移率。电子的迁移率取决于它们的质量以及晶体中一个电子与另一个电子或某些其他障碍物的碰撞时间间隔。它可以表示为

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m^*}$$

式中，m^* 是晶体中电子的有效质量；τ 为电子碰撞间的平均寿命。在常温下，μ_e 与温度呈低指数反比的关系：

$$\mu_e \propto \frac{1}{T^{3/2}}$$

因此，对于金属，电导率 σ 随温度的增加而减小，即

$$\sigma \propto \frac{ne}{T^{3/2}}$$

在原子半导体，例如 Si 中，也可以用能带理论很好地描述，电导率方程由电子分量和空穴分量组成，则有

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$$

式中，n 为可移动电子数；p 为可移动空穴数；e 是电子或空穴上的电量；μ_e 和 μ_h 分别为电子和空穴的迁移率。电荷载流子数 n 或者 p 并不是常数，而是随温度的增加而增加，因为在热激发下电子可以转移至导带。这被描述为

$$n = p = n_0 T^{3/2} \exp\left[\frac{-E_g}{2kT}\right]$$

307 式中，E_g 为带隙；n_0 为常数。极为类似的方程也适用于掺杂半导体，其中可迁移电荷载流子数量也与掺杂浓度有关。然而，粒子迁移率仍然受到金属材料中同样的过程所支配，因此迁移率仍然可以表达为

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \propto \frac{1}{T^{3/2}}$$

（注意，空穴和电子的有效质量可能具有很大的不同。）$1/T^{3/2}$ 项可以在前面 n 和 p 的表达式中约去，因此，

$$\sigma \propto \exp\left[\frac{-E_g}{2kT}\right]$$

跳跃型半导体，例如氧化物，通常可以由方程(7.1)完美地描述，而不用经典能带理论来描述。在这些材料中，电导率随温度的增加而增加且存在指数关系，这源于随温度增加，跳跃数（迁移率）的迅速增长。而且，载流子的浓度随非化学计量程度的增大而增加。

表 7.1 比较了金属、能带理论半导体和跳跃型半导体的有关方程。这些方程是用来区分材料类型的判断手段。事实上，对不同导电机制进行区分，并非如上述那么容易。

表 7.1 金属、能带理论半导体和跳跃型半导体的载流子电导率和迁移率

	金属	近似能带理论的半导体	跳跃型半导体
电导率，σ	$\propto T^{m}$；随 T 增加稍许增加；成分/掺杂变化没有改变	$\propto \exp[-E/kT]$；随 T 增加而增加；随掺杂数量增加而增加	$\propto \exp[-E/kT]$；随 T 增加而增加；随非化学计量程度增加而增加
迁移率，μ	$\propto T^{-m}$；随 T 增加稍许降低	$\propto T^{-m}$；随 T 增加稍许降低	$\propto \exp[-E/kT]$；随 T 增加而增加

7.2.6 Seebeck 效应和化学计量学

由于 Seebeck 效应系数 α 的值与存在的缺陷数有关，因此，它也应随成分的变化而变化。一个常见关系式是

308

$$\alpha = \pm\left(\frac{k}{e}\right)\left[\ln\left(\frac{n_0}{n_d}\right)\right] \tag{7.2}$$

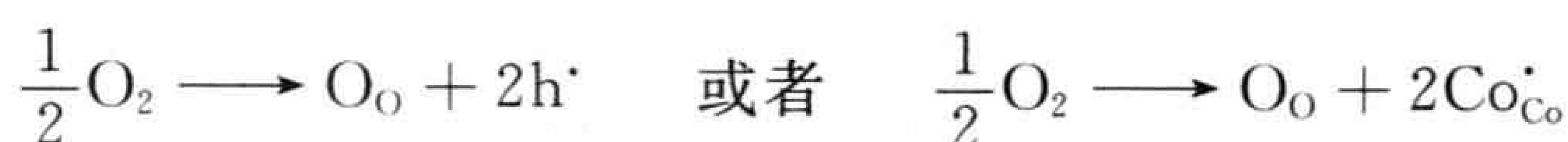
式中，n_0 是含有缺陷的亚晶格位置数；n_d 是产生可移动电子和空穴的缺陷数（参见第1.6 节和补充材料 S3）。为了考虑它是如何与化学计量相关的，选取氧化物 MO_2 为例，它可以相当容易地还原为 MO_{2-x} 的形式，而且在还原过程中要经由 M_2O_3 和 MO 相。

在非化学计量氧化物的电导率讨论中，已经对还原过程中发生的一系列结果进行了说明。初始还原将形成含有少量 M^{3+} 离子的 MO_{2-x} 晶体，这将导致 n 型半导体性的出现。Seebeck 效应系数 α 值因此是变大的，而且为负。当缺陷数增加时，该值将降低。变化到 M_2O_3，轻微程度的氧化将在 M^{3+} 离子的基体中将少量的 M^{4+} 离子引入到 M_2O_{3+x} 相中。这将导致 p 型半导体性，和一个变大且正的 α 值。继续氧化将使 α 值下降，这是由于 M^{4+} 中心数的增加。最重要的是，当成分经过 $MO_{1.75}$ 时，会出现 n 型向 p 型的转变（图 7.4）。

当成分变化范围经过 M_2O_3 和 MO 之间时，将会出现相似的情况。当成分为 $MO_{1.25}$ 时，α 值将从正向负转变。当成分位于化学计量位置 M_2O_3 时，α 值将骤然从很大的正值转变为很大的负值（图 7.4）。

309

同样的分析可运用到成分更为复杂的化合物中。例如，氧化物 $LaCoO_3$ 具有立方钙钛矿型结构，通常具有很大的 Seebeck 效应系数 α 值，在空气中制备时达到 $+700\ \mu V \cdot K^{-1}$（Hébert *et al.*, 2007）。这表明在材料中存在空穴。La 离子有一个固定的价态，La^{3+}，因此空穴的存在一定与过渡金属离子的存在有关。前面的讨论表明，$LaCoO_3$ 可以被轻微氧化为 $LaCoO_{3+\delta}$，并含有 Co^{4+} 离子（$Co^{3+} + h^{\cdot}$ 或者 $Co_{Co}^{\cdot}$）。每个附加的氧离子将产生两个空穴，等价于两个 Co^{4+}：



$$\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O_O + 2h^{\cdot} \quad 或者 \quad \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O_O + 2Co_{Co}^{\cdot}$$

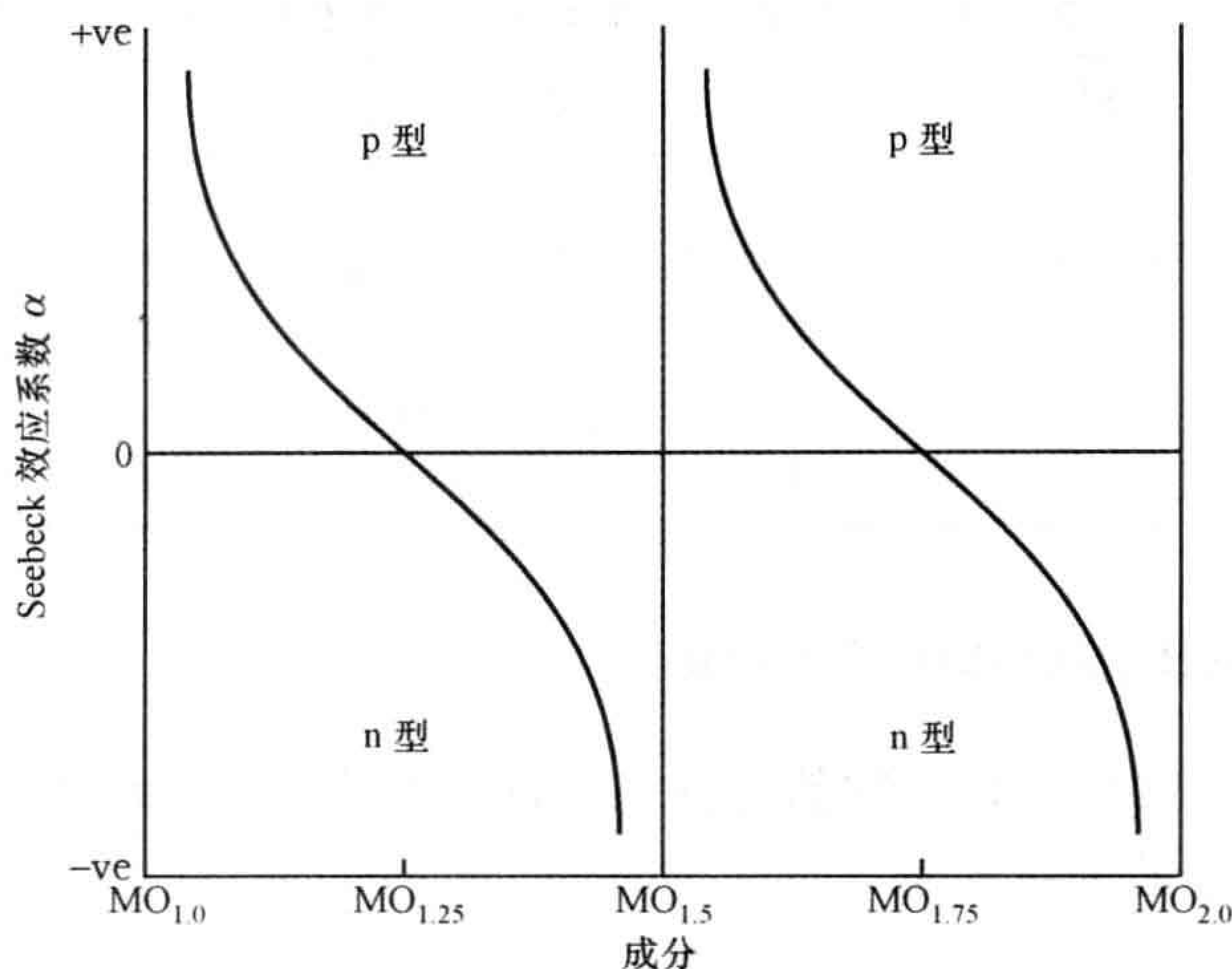


图 7.4　跳跃型半导体氧化物 MO_x 中，Seebeck 效应与成分间关系的理论变化 x 在 1.0～2.0 之间。

用方程(7.2)，n_d 为空穴（或者 Co^{4+}）出现的数量，它是 Co^{3+} 离子总数 n_0 的 3×10^{-4} 倍。氧化物的近似化学式可以描述为 $LaCoO_{3+x/2}$，其中 x 是空穴数。当 $x=3\times10^{-4}$ 时，材料的化学式为 $LaCoO_{3.00015}$。

7.3　化学计量，缺陷数量和分压

7.3.1　平衡分压

非化学计量相可通过与周围气氛反应而获得或者失去某些组分。广而言之，任何纯相的组成与位于周围气相中的固体的每种组分的平衡分压相关。这表明，物理性质，如电导率，也将作为固体中每种组分周围分压的函数而变化。为了说明这一点，需要描述某种氧化物的稳定性与周围氧分压的关系。

氧化银是一个化学计量相，当它在空气中被加热时，在 230℃左右会分解为金属银和气态的氧。



$$2Ag_2O \longrightarrow 4Ag + O_2$$

对于这个反应来说，Gibbs 自由能的变化 ΔG_r 与氧分压 p_{O_2} 有关，可表示为

$$\Delta G_r = -RT\ln K_p$$

式中，K_p 是反应平衡常数。在这个例子中，

$$K_p = p_{O_2}, \quad \Delta G_r = -RT\ln p_{O_2}$$

310

在恒定的温度下，ΔG_r 是常数，以至于平衡氧分压 p_{O_2} 也是常数。这个氧分压被称为氧化物的分解压或者解离压，它仅与系统的温度有关。

这说明了什么？假设将一些金属银和氧化银密封在一个完全真空的二氧化硅密封管中，而且密封管加热到稍低于其分解温度230℃。由于密封管中没有氧的存在，一些氧化银将发生分解，氧将被释放出来，一直到平衡分解压为止。假设密封管中存在金属银和氧化银，氧分压将保持恒定(图7.5a)。如果温度上升或者下降，要么有更多的氧化银将分解，要么部分金属银将发生氧化，直到获得新温度下的平衡分解压为止(图7.5b)。 311

相似的分析也适用于任何金属与它的氧化物混合在一起时的情况。为了确定这个氧分压，必然要了解特定温度下反应自由能值，并在下述过程中引入该值，

$$\Delta G_r = -RT\ln p_{O_2}$$

一个多价态的金属M将形成多种氧化物，如MO_2、M_2O_3、M_3O_4和MO。同样的分析能够很好地应用到金属M与最低价态氧化物MO上，可以形成多对邻近氧化态组合，MO/M_3O_4、M_3O_4/M_2O_3、M_2O_3/MO_2。系统中的氧分压仅仅与温度和特定的氧化态组合有关。然而当从一个氧化态组合转变到另外一个氧化态组合(MO/M_2O_3到M_2O_3/MO_2)时，这个分压将发生突然改变(图7.5c)。Mn-O体系的实验数据证实了这种行为(图7.5d)。(注意各种氧化锰有小的成分变化，这在图中被忽略了。) 312

7.3.2　相律

以上讨论的一类平衡可以利用(Gibbs)相律进行定量讨论(参见本章结尾的扩展阅读)。在平衡条件下，可以共存的相数P可以表示为

$$P + F = C + 2 \tag{7.3a}$$

式中，C是形成体系所需要的组分的数(如元素个数或化合物个数)；F是自由度个数或变量的个数。这个变量是指体系中热力学变量的个数，如组成、温度和压力等，它们可独立变化而不改变体系状态。氧化物属于二元体系，因为存在两个组分，即金属和氧。

二元体系的相律可由下式给出：

$$P + F = 4 \tag{7.3b}$$

当体系(如密封管中含有Ag、Ag_2O、O_2)含有三个相，$P=3$，则方程(7.3b)中 313

$$F = 1$$

这个体系具有一个变量，即它是单变量的。这意味在三个相是处于平衡的条件下，仅仅需要给出一个热力学参数，即可确定体系的状态。在这种情况下，最重要的参数是温度和氧分压，因为在Ag-O体系中所有的相都具有固定的组成。因此，对含有Ag、Ag_2O、O_2的密封管，温度的确定就足以决定其分压，组分的含量不在考虑之中。在恒温下，压力是确定的，如图7.5所示。 314

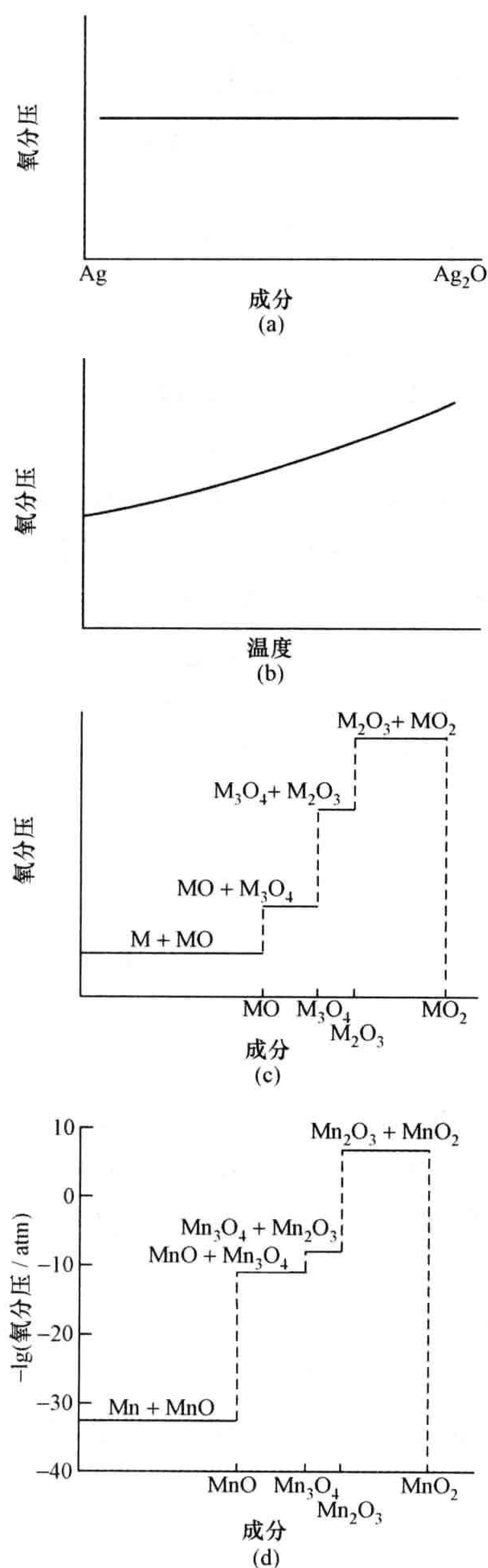


图 7.5 平衡氧分压的变化

(a) 金属 Ag 和它的氧化物 Ag_2O 之间的平衡，产生恒定的氧分压与一定温度下每种化合物的含量无关；(b) 分压随温度升高而增加；(c) 在恒定温度下，一系列的氧化物产生连续恒定的分压；(d) Mn-O 体系。[数据来自于 T. B. Reed, *Free Energy of Formation of Binary Compounds*: *An Atlas of Charts for High-Temperature Chemical Calculations*, M. I. T. Press, Cambridge, MA, 1971。]

在与气相平衡的条件下，非化学计量氧化物 MO_x 体系中具有不同的情况。对于该体系，如果该氧化物组成发生轻微的变化，第二个固态相并不会出现。非化学计量氧化物组成变化过程中，相数 P 为 2，即非化学计量氧化物 MO_x 和气态 O_2，方程(7.3)变为

$$2+F=4,\quad F=2$$

这意味着当系统为平衡状态时，两个热力学参数可以自由地变化，这个体系被认为是双变量的。在这种情况下，组成变成非常重要的参数，必须被加入到分压和温度中。因此，在密封管中非化学计量氧化物的分压不再单一地决定于温度，它还决定于其组成，如图 7.6 所示（亦见第 6.8.2 节）。

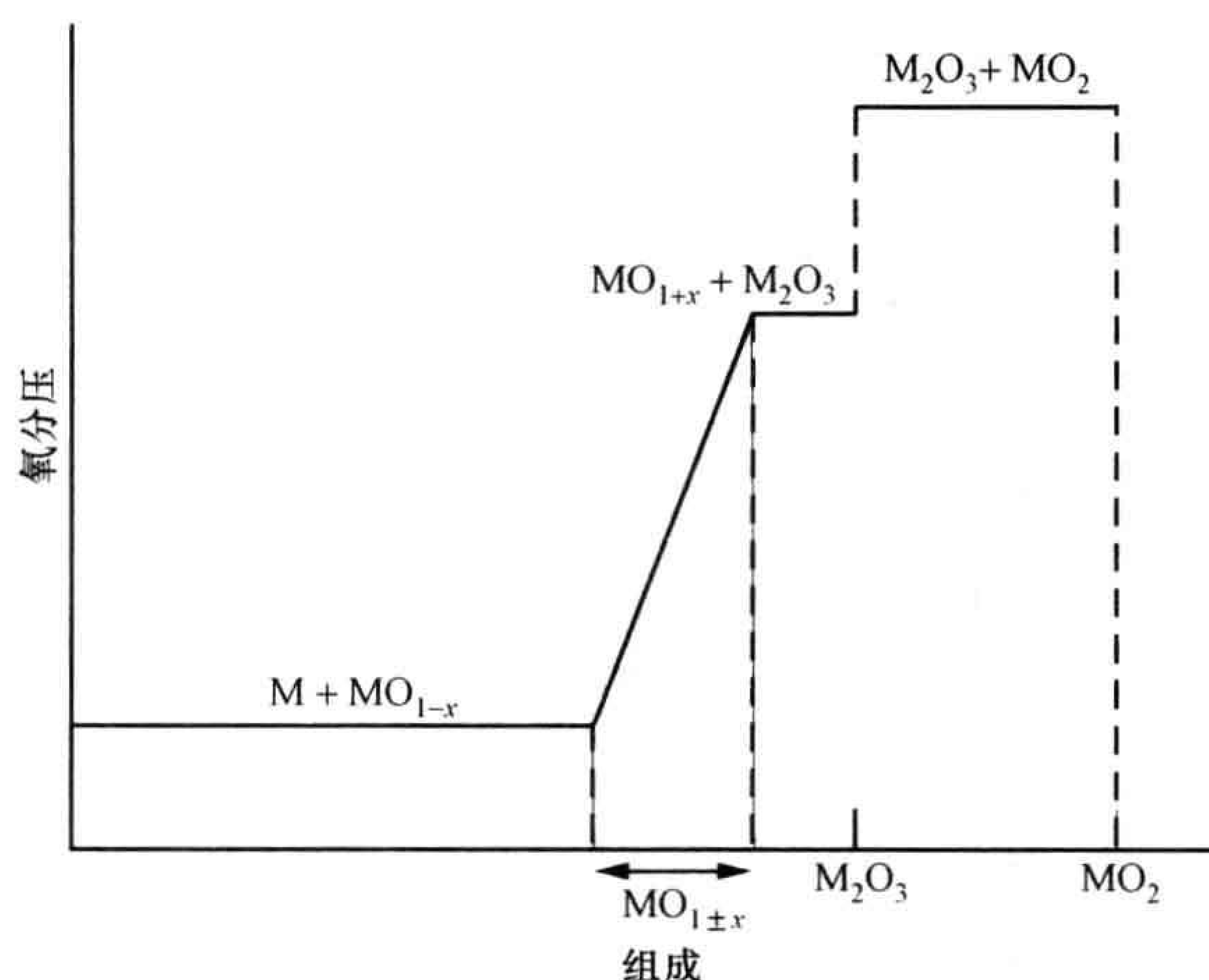


图 7.6 平衡氧分压随系列氧化物（包括非化学计量相$MO_{1\pm x}$）的变化

这种行为可以通过非化学计量氧化物 $YBa_2Cu_3O_x$ 来分析，这里 x 可以取 6.0 和 7.0。假设一些氧化物组成在 $YBa_2Cu_3O_{6.0}$ 和 $YBa_2Cu_3O_{7.0}$ 之间，而且氧气也出现在密封管中。需要用三个参数——温度、组成和氧分压中的两个来确定平衡状态。例如，如果温度是 500℃ 和氧分压为 1 bar，在平衡状态下其组成为 $YBa_2Cu_3O_{6.88}$，如图 7.7a 所示。相似地，如果组成为 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 且温度是 650℃，则平衡氧分压大约为 0.78 bar($\lg p_{O_2}\approx-1.1\times10^{-1}$)，如图 7.7b 所示。最后，在某个温度下，氧分压并不恒定，而是随氧化物的组成而变化，如图 7.7c 所示。

315

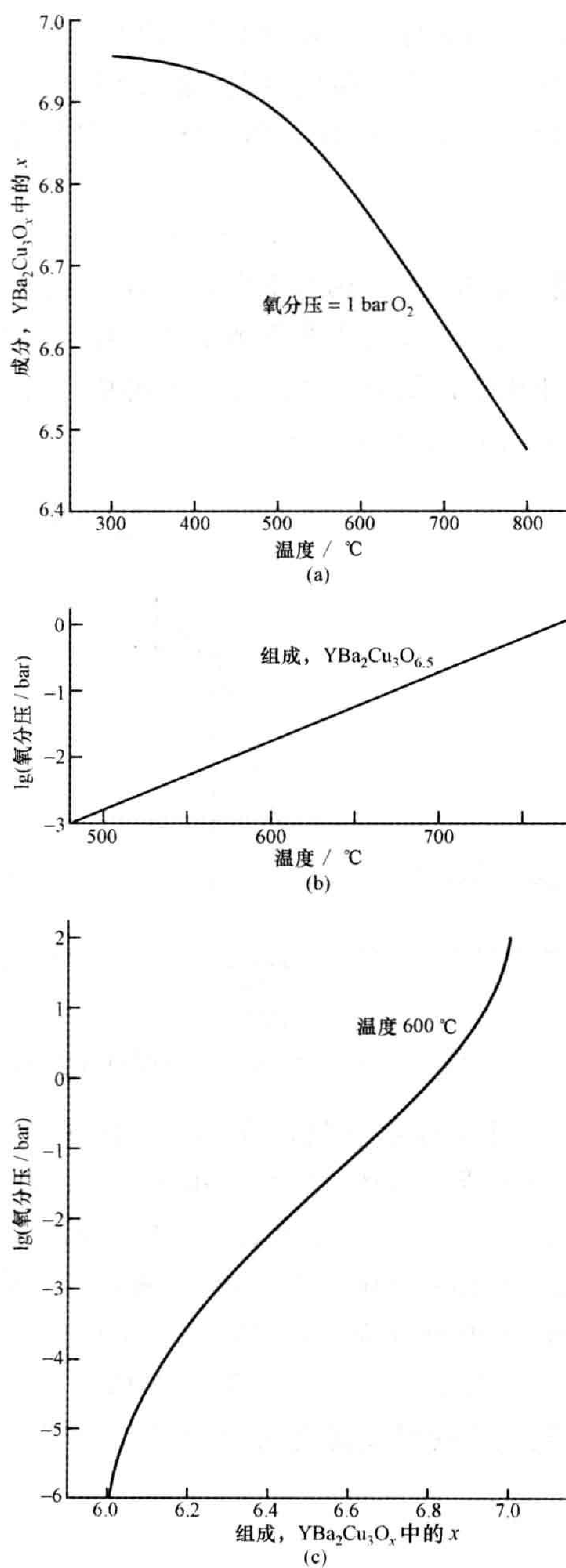


图 7.7 非化学计量氧化物 $YBa_2Cu_3O_x$ 的平衡氧分压

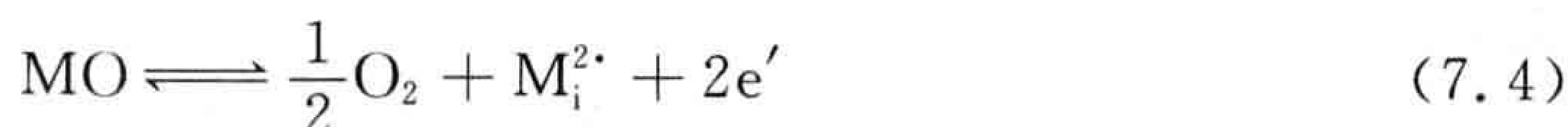
(a) 在 1 bar 氧分压下，组成 x 和温度的关系；(b) $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 的组成中，氧分压与温度的关系；(c) 温度为 600℃时，组成 x 和温度的关系。[数据改编自 P. Karen, *J. Solid State Chem.*, **179**, 3167—3183(2006)。]

7.4　缺陷数随分压的变化

前一节表明了倾向于电子补偿的非化学计量氧化物的分压变化和电导率之间存在着关系。这种关系与氧化物所具有的组成变化的方式有关。

7.4.1　金属过量氧化物

金属过量氧化物可以通过金属间隙或者氧空位改变组成。在非化学计量氧化物 MO 中，正离子间隙形成可用下式表示：



$$\mathrm{MO} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{O_2} + \mathrm{M_i^{2\cdot}} + 2\mathrm{e}' \tag{7.4}$$

假设缺陷间无相互作用，这使得质量作用定律取其最简单的形式，直接采用浓度而不是活度用于这一目的。在这种情况下，这个反应中的平衡常数 K 为

$$K = \frac{[\mathrm{M_i^{2\cdot}}][\mathrm{e}']^2 p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}}{[\mathrm{MO}]}$$

式中方括号[ ]表示浓度。母相氧化物 MO 的浓度被认为或多或少是保持稳定的，从而可包含在一个新的平衡常数 K_1 中：

$$K_1 = [\mathrm{M_i^{2\cdot}}][\mathrm{e}']^2 p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}$$

方程(7.4)表明间隙正离子浓度和电子浓度是相关的，因此有

$$2[\mathrm{M_i^{2\cdot}}] = [\mathrm{e}']$$

316

所以

$$K_1 = \frac{1}{2}[\mathrm{e}']^3 p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}$$

以至于电子浓度[e′]可以写为

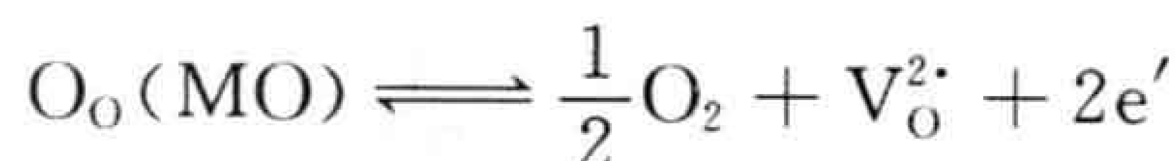
$$[\mathrm{e}'] = 2K_1^{1/3} p_{\mathrm{O_2}}^{-1/6}$$

固体的电导率 σ 与电子浓度成正比关系，即

$$\sigma \propto [\mathrm{e}'] \propto p_{\mathrm{O_2}}^{-1/6}$$

当氧分压增加时，电导率将下降。

类似分析也可应用于氧空位情况：

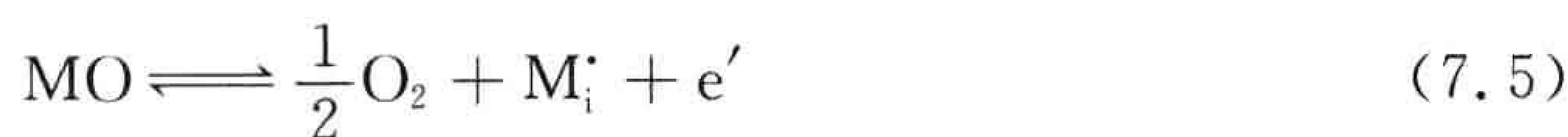


$$\mathrm{O_O(MO)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{O_2} + \mathrm{V_O^{2\cdot}} + 2\mathrm{e}'$$

重复上面的步骤，给出完全相同的固体电导率 σ 与氧分压的关系，即

$$\sigma \propto [\mathrm{e}'] \propto p_{\mathrm{O_2}}^{-1/6}$$

电导率随分压的变化对存在的电子数非常敏感。为了说明这一点，假设间隙正离子仅失去一个电子，形成 $\mathrm{M_i^{\cdot}}$ 缺陷：



$$\mathrm{MO} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\mathrm{O_2} + \mathrm{M_i^{\cdot}} + \mathrm{e'} \tag{7.5}$$

反应中平衡常数 K 为

$$K = \frac{[\mathrm{M_i^{\cdot}}][\mathrm{e'}]p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}}{[\mathrm{MO}]}$$

将[MO]项包含在修正常数 K_1 中，为

$$K_1 = [\mathrm{M_i^{\cdot}}][\mathrm{e'}]p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}$$

方程(7.5)表明间隙正离子浓度和电子浓度是相关的，因此

$$[\mathrm{M_i^{\cdot}}] = [\mathrm{e'}]$$

则有

$$K_1 = [\mathrm{e'}]^2 p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}$$

进而电子浓度[e′]可以写为

$$[\mathrm{e'}] = K_1^{1/2} p_{\mathrm{O_2}}^{-1/4}$$

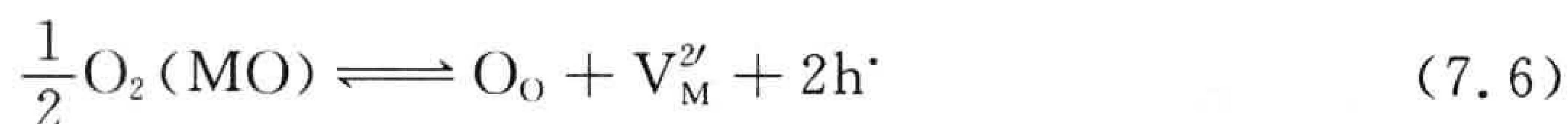
317　即

$$\sigma \propto [\mathrm{e'}] \propto p_{\mathrm{O_2}}^{-1/4}$$

电导率与氧分压的－1/4次方成正比。在这种情况下，当氧分压增加，电导率将下降。但精确的指数关系是－1/4次方还是－1/6次方，则与间隙正离子的电荷状态有关。

7.4.2　氧过量氧化物

氧过量氧化物的分析与前面富金属相的分析相似。例如，正离子空位产生的氧过量可以写为



$$\frac{1}{2}\mathrm{O_2(MO)} \rightleftharpoons \mathrm{O_O} + \mathrm{V_M^{2\prime}} + 2\mathrm{h^{\cdot}} \tag{7.6}$$

方程(7.6)中的平衡常数 K 为

$$K = \frac{[\mathrm{h^{\cdot}}]^2[\mathrm{V_M^{2\prime}}][\mathrm{O_O}]}{p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}}$$

这里[ ]表示浓度，而 $p_{\mathrm{O_2}}$ 是氧分压。由于化学计量比变化很小，$[\mathrm{O_O}]$值基本上为一常数。因此，我们可以归纳出一个新的常数 K_1，并写为

$$K_1 = \frac{[\mathrm{h^{\cdot}}]^2[\mathrm{V_M^{2\prime}}]}{p_{\mathrm{O_2}}^{1/2}}$$

对于晶体中的每个空位，会有两个空穴产生[方程(7.6)]，因此

$$[\mathrm{V_M^{2\prime}}] = \frac{1}{2}[\mathrm{h^{\cdot}}]$$

用此替代，可以得到

$$K_1=\frac{[\mathrm{h}^{\cdot}]^3}{2p_{\mathrm{O}_2}^{1/2}}$$

因此，空穴浓度可以表达为

$$[\mathrm{h}^{\cdot}]=(2K_1)^{1/3}p_{\mathrm{O}_2}^{1/6}$$

这里空位浓度$[\mathrm{h}^{\cdot}]$和电导率是与氧分压的 1/6 次方成正比关系：

$$\sigma\propto[\mathrm{h}^{\cdot}]\propto p_{\mathrm{O}_2}^{1/6}$$

因此，电导率随氧分压的增加而增加，这与金属过量氧化物表现出相反的行为。 **318**

对于形成间隙氧的情况：



$$\frac{1}{2}\mathrm{O}_2(\mathrm{MO})\rightleftharpoons\mathrm{O}_i^{2\prime}+2\mathrm{h}^{\cdot}$$

也可以得到同样的电导率与氧分压的关系式。

7.4.3　$Ba_2In_2O_5$

更为复杂的氧化物在处理方法上与二元氧化物完全类似。在低于约 925℃的情况下，氧化物 $Ba_2In_2O_5$ 具有钙铁石型结构（参见 4.9 节）。其主要本征缺陷由包括间隙氧（$\mathrm{O}_i^{2\prime}$）和 O 空位（$\mathrm{V}_\mathrm{O}^{2\cdot}$）的 Frenkel 缺陷组成。当温度为 700℃，氧分压接近 1 atm 时，电导为 p 型；而氧分压在 10^{-4} atm 范围时，则为 n 型（图 7.8）。这种变化可以通过以下方式来解释（参见本章结尾的扩展阅读）。

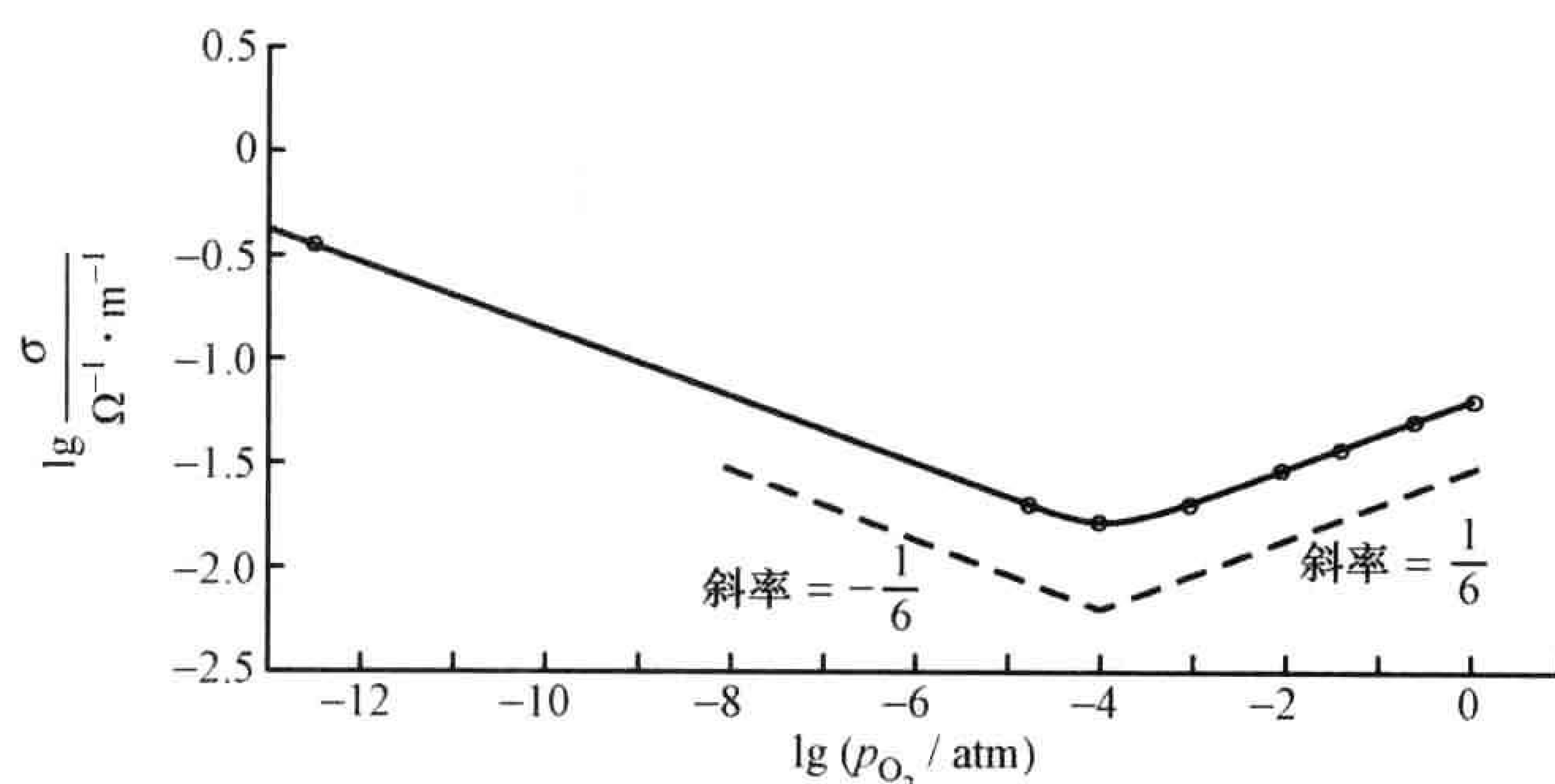
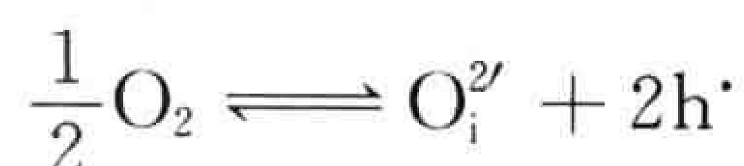


图 7.8　温度为 700℃时，$Ba_2In_2O_5$ 的电导率随氧分压的变化
[数据参考 G. B. Zhang and D. M. Smyth, *Solid State Ionics*, **82**, 161—172(1885)。]

在较高的氧分压下，假设氧进入结构中，作为一部分加入到由 Frenkel 平衡已产生的间隙氧中。中性氧的引入需要吸引两个电子以便形成氧离子，因此产生相等个数的空穴：



$$\frac{1}{2}\mathrm{O}_2\rightleftharpoons\mathrm{O}_i^{2\prime}+2\mathrm{h}^{\cdot}$$

其平衡常数为

$$K = \frac{[h^{\cdot}]^2[O_i^{2'}]}{p_{O_2}^{1/2}}$$

319 对于每个引入晶体的间隙，产生两个空穴：

$$[O_i^{2'}] = \frac{1}{2}[h^{\cdot}]$$

则有

$$K = \frac{[h^{\cdot}]^3}{2p_{O_2}^{1/2}}$$

空穴浓度可以重新写为

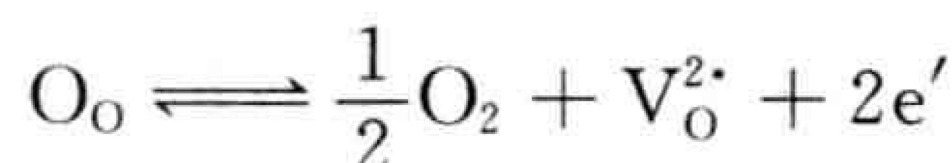
$$[h^{\cdot}] = (2K)^{1/3} p_{O_2}^{1/6}$$

电导率与空穴浓度成正比：

$$\sigma \propto [h^{\cdot}] \propto p_{O_2}^{1/6}$$

在氧化条件下，电导率随氧分压的+1/6次方的增加而增加，与实验结果相一致(图7.8)。

在低氧分压，即还原条件下，假设氧原子脱出到周围气氛中而产生氧空位，并加入到由于Frenkel平衡已存在的缺陷中。带电氧离子被抽取为中性原子，留下两个电子：



$$O_O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + V_O^{2\cdot} + 2e'$$

其平衡常数可以表示为

$$K = \frac{[e']^2 [V_O^{2\cdot}] p_{O_2}^{1/2}}{[O_O]}$$

对于每个引入晶体的空位，产生两个电子：

$$[V_O^{2\cdot}] = \frac{1}{2}[e']$$

即

$$K = \frac{[e']^3}{2[O_O]} p_{O_2}^{1/2}$$

考虑到结构氧的数量$[O_O]$作为一个常数，将其归入K_1，电子浓度可以写为

$$[e'] = (2K_1)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}$$

320 电导率与电子浓度成正比：

$$\sigma \propto [e'] \propto p_{O_2}^{-1/6}$$

在还原条件下，电导为n型，并随氧分压的增加而减少，这与实验结果一致(图7.8)。

7.5 布劳沃图

缺陷数与物理性质如电导率可以通过改变周围的气氛来变化和控制。为了获得这种材料精确的电导率,有必要控制它的化学组成、缺陷种类和浓度、晶体的温度,以及所有成分的环境分压。缺陷浓度(与电导率是间接相关的)与一些变量(如成分分压)的函数能通过图形化的方式来表示,在非常复杂的情况下这种图形化方式是非常有用的。根据 1954 年 Brouwer(布劳沃)采用的步骤,人们绘制了这样的图。这些图,被称为布劳沃图和 Kröger-Vink 图,已经被广泛应用,尤其是那些组成变化很窄的固体。

为了构建这种图,推导了一系列缺陷反应方程,并获得了每种平衡常数的表达式。假设这些缺陷是非相互作用的,并符合最简单形式的质量作用定律,为用于这一目的,仅考虑浓度,不考虑活度。为了简化,在一个特定的组成范围内仅仅考虑一个主要的缺陷反应。可以考虑从体系的化学特性上选择这个缺陷反应。用简化的平衡表达式建立缺陷浓度的对数与实验变量,如组分分压的对数关系。这个步骤可以用下面的例子来很好地说明。

7.5.1 初始假设

第一步是在头脑中利用对体系的物理和化学的直觉,建立有关可能发生的缺陷的假设。为方便说明,考虑一个组成为 MX 的非化学计量相,主要含有 M^{2+} 和 X^{2-} 离子,其化学计量组成为 $MX_{1.0}$。在这个例子中,可以作如下假设:

1. 重要的离子缺陷仅考虑金属位置上的空位 $V_M^{2\prime}$,和负离子位置上的空位 $V_X^{2\cdot}$,间隙缺陷被忽略。当正离子亚晶格位置的空位数正好等于负离子亚晶格位置的空位数时(它属于 Schottky 缺陷),将会出现化学计量组成 $MX_{1.0}$。

2. MX 有一个存在范围,该范围跨越化学计量成分 $MX_{1.0}$ 的两边。这是由于两种空位的数量不相等所致。 321

3. 就空位而言,MX 含有可变的电子 $e^\prime$ 或者空穴 $h^\cdot$ 数,当固体成为非化学计量时,体系可以维持电中性。在化学计量 $MX_{1.0}$ 组成中,电子数等于空穴数,就是正常存在的本征电子和空穴。

4. 大多数氧化物、卤化物和硫化物中,最重要的气态组分是 X_2。化学计量比的变化是与周围非金属气氛的分压有关,在高压下体系获得非金属成分,而在低压下将失去非金属成分。这分别对应氧化反应和还原反应。

这些假设意味着只有四种缺陷需要去考虑:电子 $e^\prime$,空穴 $h^\cdot$,金属位置上的空位 $V_M^{2\prime}$,负离子位置的空位 $V_X^{2\cdot}$。

7.5.2　缺陷平衡

缺陷间的平衡可以用化学方程来描述：

1. Schottky 缺陷的产生和消除　这些缺陷可在晶体表面形成，或通过扩散消失在表面，描述这一过程的方程以及相关的平衡常数表示如下：



$$\text{null} \rightleftharpoons V_M^{2\prime} + V_X^{2\cdot} \quad K_S = [V_M^{2\prime}][V_X^{2\cdot}] \tag{7.7}$$

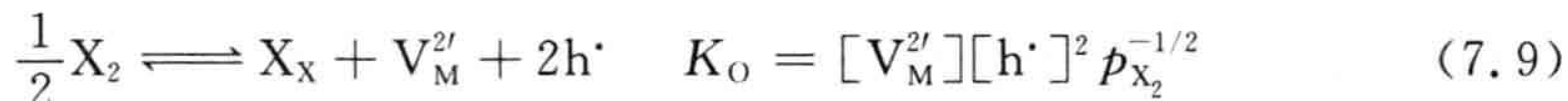
2. 电子缺陷的产生和消除　半导体中有正常存在的本征电子和空穴。电子与空穴复合后，将在晶体中消失，因此



$$\text{null} \rightleftharpoons e' + h^{\cdot} \quad K_e = [e'][h^{\cdot}] = np \tag{7.8}$$

（电子和空穴的浓度经常写为 n 和 p，这里 p 需要与压强的符号相区分。）

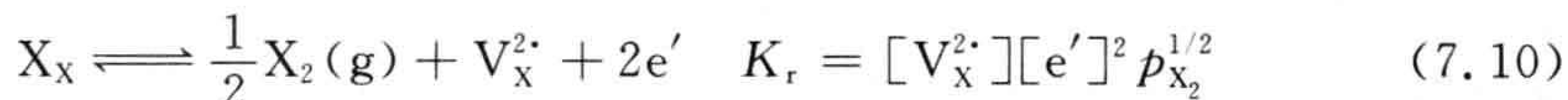
3. 组成变化　这是由于通过与气相作用而形成正离子空位或负离子空位而引起的。对于氧化反应而言，方程是



$$\frac{1}{2}X_2 \rightleftharpoons X_X + V_M^{2\prime} + 2h^{\cdot} \quad K_O = [V_M^{2\prime}][h^{\cdot}]^2 p_{X_2}^{-1/2} \tag{7.9}$$

322

而产生还原反应的成分变化可以写为



$$X_X \rightleftharpoons \frac{1}{2}X_2(g) + V_X^{2\cdot} + 2e' \quad K_r = [V_X^{2\cdot}][e']^2 p_{X_2}^{1/2} \tag{7.10}$$

引入平衡常数 K_r 不是必需的，有

$$K_r = \frac{K_S K_e^2}{K_O} \tag{7.11}$$

但是如果引入该常数，则能简化下面的一些方程。

4. 电中性　在任何时候，晶体必须保持电中性状态。方程(7.9)和(7.10)能决定电荷种类的形成，近似电中性方程为

$$2[V_M^{2\prime}] + [e'] = 2[V_X^{2\cdot}] + [h^{\cdot}] \tag{7.12}$$

以上四个方程[式(7.9～7.12)]可用物理和化学知识进行简化。需考虑两种情况：第一种情况(参见第7.6.3～7.6.6节)，离子点缺陷比电子和空穴起更重要的作用；第二种情况(参见第7.7.1～7.7.5节)为相反的情况，即电子缺陷比空位更重要。

7.5.3　化学计量点：离子缺陷

当金属空位等于非金属空位，化合物将是化学计量的，具有精确的 $MX_{1.0000}$ 组成，同时电子和空穴的数量将是相等的。在一个绝缘体或者宽带隙半导体的无机化合物中，点缺陷的数量大于本征电子和空穴的数量。为了解释这个过程，假设描述 Schottky 无序缺陷的平衡常数为 K_S，本征电子和空穴数平衡常数值为 K_e，则

$$K_S = [V_M^{2\prime}][V_X^{2\cdot}] = 10^{40}(\text{缺陷} \cdot \text{m}^{-3})^2$$

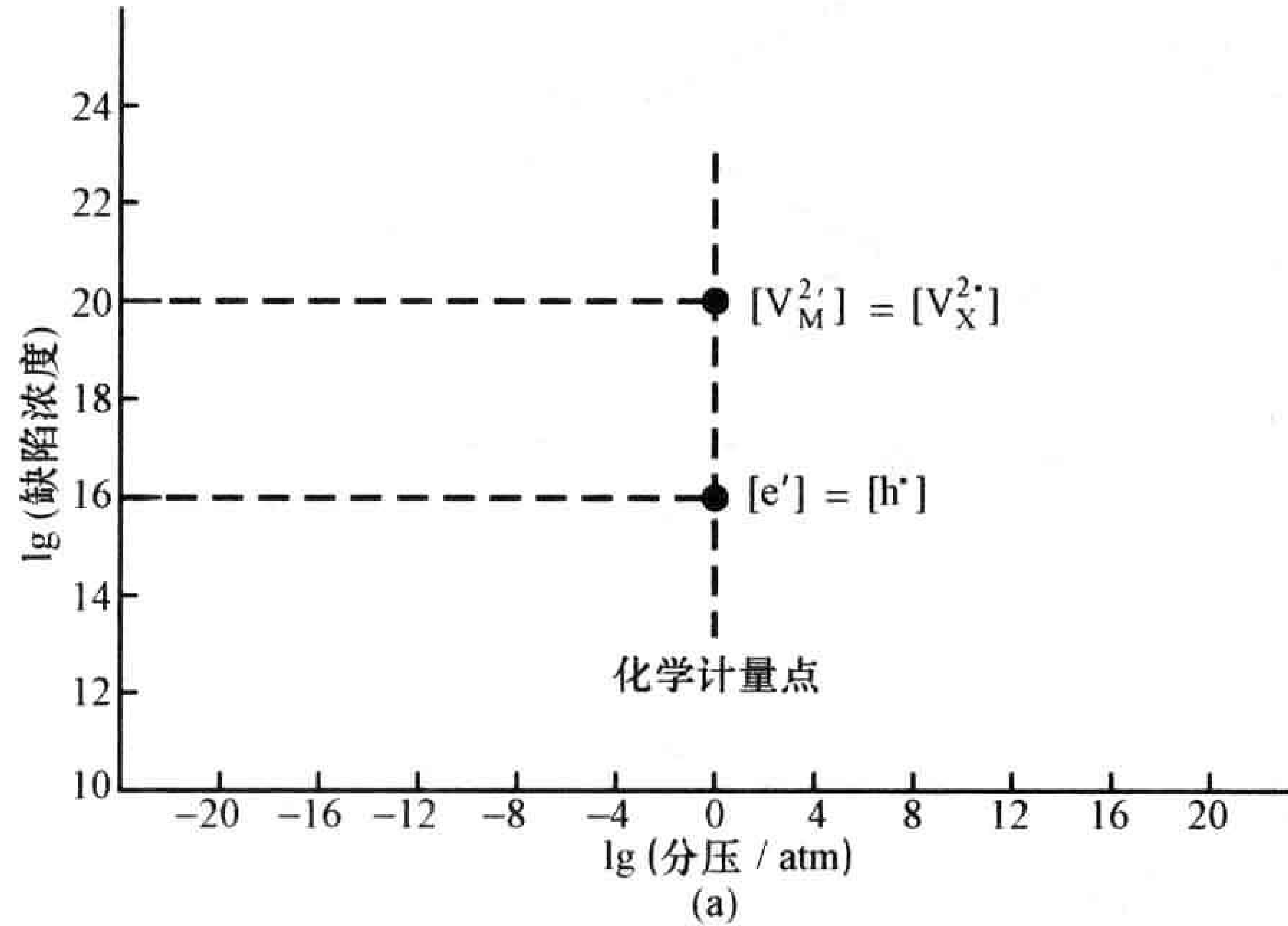
$$[V_M^{2\prime}] = [V_X^{2\cdot}] = 10^{20}\,\text{缺陷} \cdot \text{m}^{-3}, \quad \lg[V_M^{2\prime}] = \lg[V_X^{2\cdot}] = 20$$

$$K_e = [e'][h^{\cdot}] = 10^{32}(\text{缺陷} \cdot \text{m}^{-3})^2$$

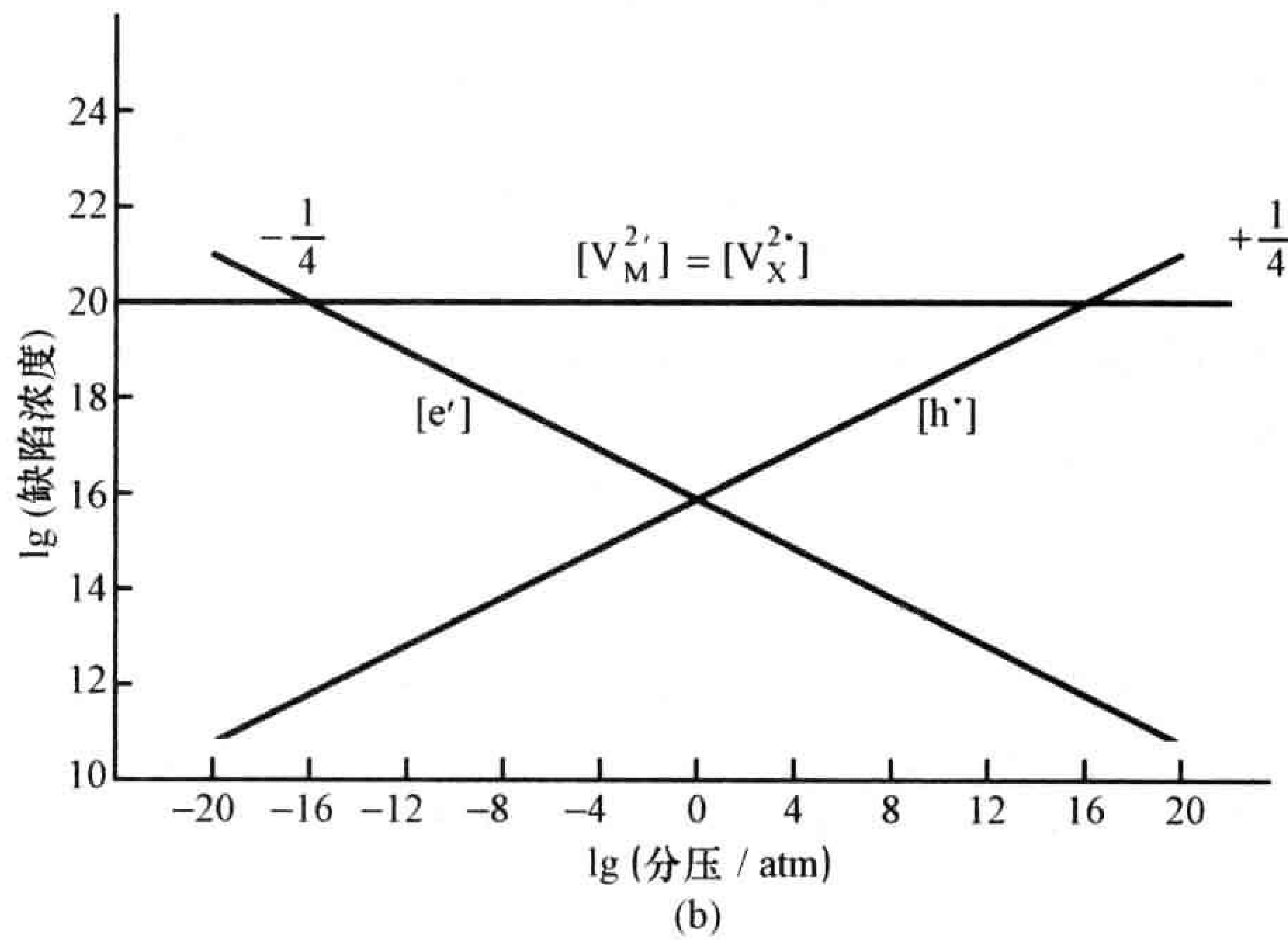
$$[e'] = [h^{\cdot}] = 10^{16}\text{缺陷}\cdot m^{-3}, \quad \lg[e'] = \lg[h^{\cdot}] = 16$$

$$\text{平衡分压 } p_{X_2} = 1\,\text{atm}, \quad \lg p_{X_2} = 0$$

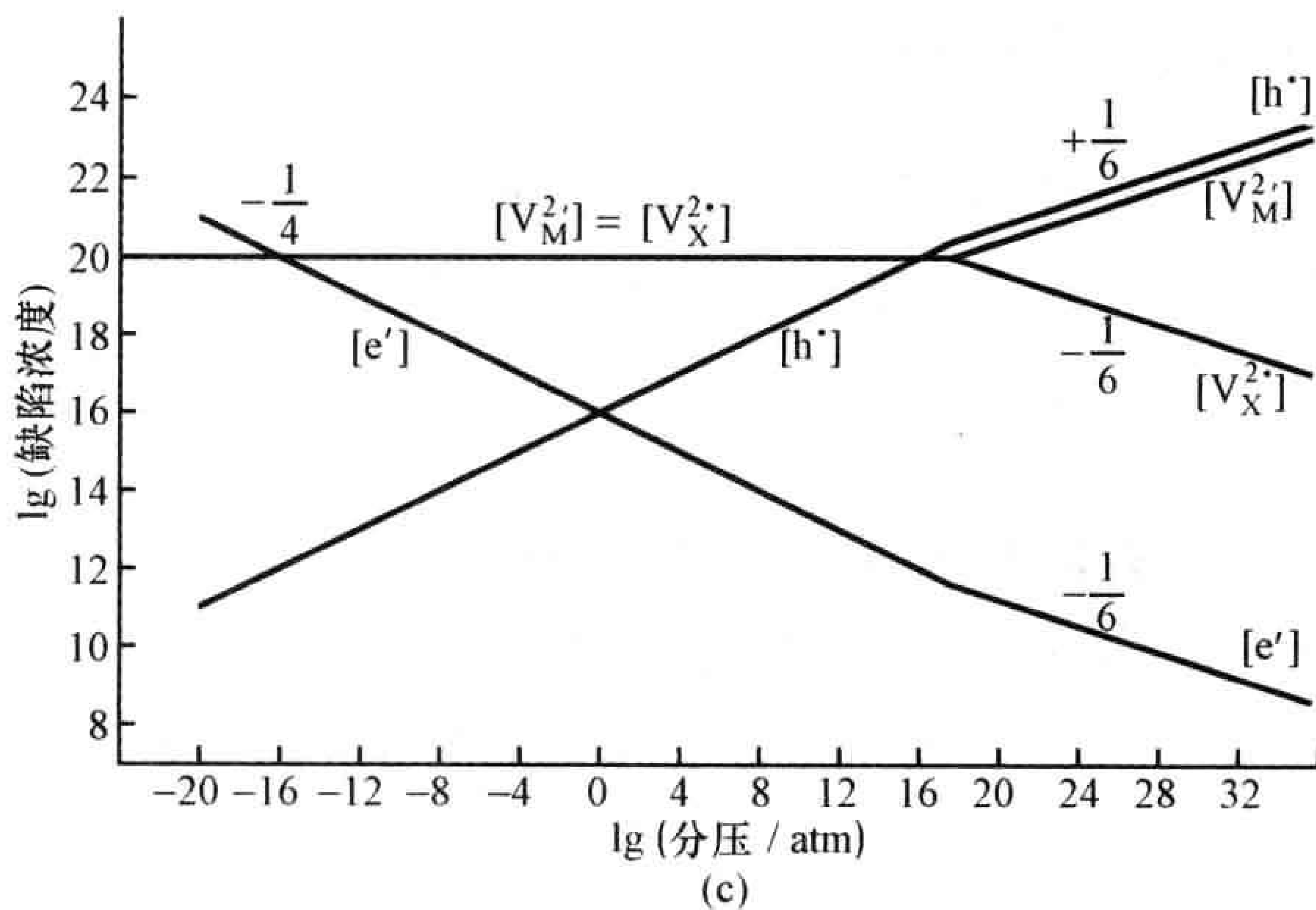
这些描述画在图 7.9a 中。



(a)



(b)



(c)

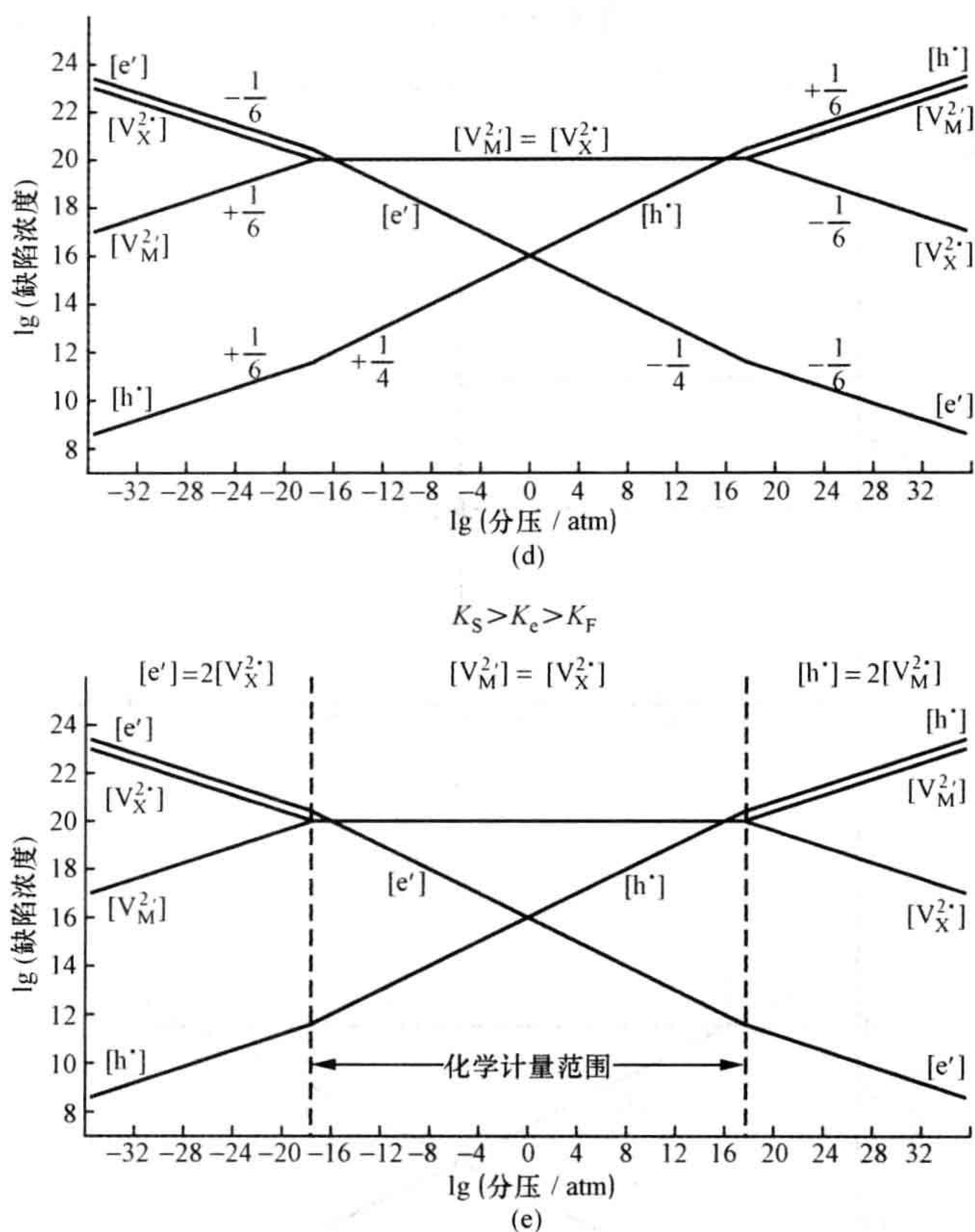


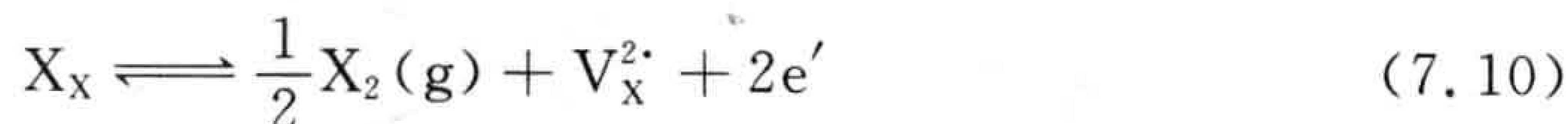
图 7.9　相～MX 的布劳沃图，其中主要的点缺陷类型是 Schottky 缺陷

(a) 图上的起始点；(b) 近化学计量区域的缺陷浓度变化；(c) 在高分压延伸区域，显示缺陷浓度的变化；(d) 在低分压延伸区域，显示缺陷浓度的变化；(e) 完整的布劳沃图。

324

7.5.4　近化学计量：离子缺陷

当 X_2 的分压远低于化学计量点所对应的分压时，将发生还原。负离子空位和电子比正离子空位和空穴更有可能出现。相关方程为



$$X_X \rightleftharpoons \frac{1}{2}X_2(g) + V_X^{2\cdot} + 2e' \tag{7.10}$$

这种变化的影响将与平衡常数有关。假设通过改变分压，将产生浓度为 $10^{17}\ m^{-3}$ 的空位以及两倍于它的电子数。在本例中，电子的浓度将发生很大的改变，即从

325

$1\times10^{16}\ m^{-3}$ 到 $20\times10^{16}\ m^{-3}$。然而，空位的浓度仅仅发生轻微的改变，从 $1\times10^{20}\ m^{-3}$ 到 $1.001\times10^{20}\ m^{-3}$。

当 X_2 的分压远高于化学计量点所对应的分压时，将发生氧化。正离子空位比

负离子空位更有可能出现。相关方程为

$$\frac{1}{2}X_2 \rightleftharpoons X_X + V_M^{2'} + 2h^{\cdot} \tag{7.9}$$

在这种条件下,将会形成正离子空位和空穴。与前面一样,这种变化的影响与平衡常数有关。假设通过改变分压,将产生浓度为 $10^{17}\ m^{-3}$ 的空位以及两倍于它的空穴数。空穴的浓度将发生很大的改变,即从 $1\times10^{16}\ m^{-3}$ 到 $20\times10^{16}\ m^{-3}$。然而,空位的浓度仅仅发生轻微的改变,从 $1\times10^{20}\ m^{-3}$ 到 $1.001\times10^{20}\ m^{-3}$。

因为假设 $K_S \gg K_e$,以至于可以忽略次要的电子缺陷,近似电中性方程(7.12)可以有下面的关系:

$$[V_M^{2'}] = [V_X^{2\cdot}] \tag{7.13}$$

将此方程代入得到方程(7.7)、(7.9)和(7.10)中,可以获得新的一系列方程去描述相应的缺陷浓度。

从方程(7.7),得

$$[V_M^{2'}] = [V_X^{2\cdot}] = K_S^{1/2}$$

$$\lg[V_M^{2'}] = \lg[V_X^{2\cdot}] = \frac{1}{2}\lg K_S \tag{7.7}$$

从方程(7.9),得

$$[h^{\cdot}]^2 = \left(\frac{K_o}{[V_M^{2'}]}\right)p_{X_2}^{1/2} = \left(\frac{K_o}{K_S^{1/2}}\right)p_{X_2}^{1/2}$$

$$[h^{\cdot}] = K_o^{1/2}K_S^{-1/4}p_{X_2}^{1/4}$$

$$\lg[h^{\cdot}] = \frac{1}{2}\lg K_o - \frac{1}{4}\lg K_S + \frac{1}{4}\lg p_{X_2} \tag{7.14}$$

从方程(7.10),得

$$[e']^2 = \frac{K_r}{[V_X^{2\cdot}]p_{X_2}^{1/2}} = \frac{K_r}{K_S^{1/2}p_{X_2}^{1/2}}$$

$$[e'] = K_r^{1/2}K_S^{-1/4}p_{X_2}^{-1/4}$$

$$\lg[e'] = \frac{1}{2}\lg K_r - \frac{1}{4}\lg K_S - \frac{1}{4}\lg p_{X_2} \tag{7.15}$$

这些方程适用于化学计量组成的两端。它们可用氧分压的对数与缺陷浓度的对数之间的关系图表示。$\lg[h^{\cdot}]$ 与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线有一个 $\frac{1}{4}$ 的斜率穿过(电子的)化学计量点。$\lg[e']$ 与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线有一个 $-\frac{1}{4}$ 的斜率穿过(电子的)化学计量点(图 7.9b)。 326

7.5.5 高 X_2 分压:离子缺陷

在越来越高的分压下,非金属空位数越来越少。此外,图 7.9b 表明在这个区

域空穴数最终要超过空位数。因此，近似电中性方程(7.13)不再具有代表性。在高压区通过忽略次要的缺陷类型，如非金属空位和电子，得到一个更合适的电中性方程形式为

$$2[\mathrm{V_M^{2\prime}}] = [\mathrm{h^{\cdot}}] \tag{7.16}$$

将其代入方程(7.7)～(7.10)，在高分压区域，可以获得 X_2 分压与材料中缺陷浓度之间的关系。

从方程(7.9)，得

$$[\mathrm{V_M^{2\prime}}] = \frac{K_o p_{X_2}^{1/2}}{[\mathrm{h^{\cdot}}]^2} = \frac{K_o p_{X_2}^{1/2}}{(2[\mathrm{V_M^{2\prime}}])^2}$$

$$4[\mathrm{V_M^{2\prime}}]^3 = K_o p_{X_2}^{1/2}$$

$$8[\mathrm{V_M^{2\prime}}]^3 = 2K_o p_{X_2}^{1/2}$$

$$[\mathrm{V_M^{2\prime}}] = \frac{1}{2}(2K_o)^{1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[\mathrm{V_M^{2\prime}}] = \lg\frac{1}{2} + \frac{1}{3}\lg(2K_o) + \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.17}$$

从方程(7.16)，得

$$[\mathrm{h^{\cdot}}] = (2K_o)^{1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[\mathrm{h^{\cdot}}] = \frac{1}{3}\lg(2K_o) + \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.18}$$

从方程(7.7)，得

$$[\mathrm{V_X^{2\cdot}}] = \frac{K_S}{[\mathrm{V_M^{2\prime}}]} = 2K_S(2K_o)^{-1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[\mathrm{V_X^{2\cdot}}] = \lg 2 + \lg K_S - \frac{1}{3}\lg(2K_o) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.19}$$

327　从方程(7.8)，得

$$[\mathrm{e'}] = \frac{K_e}{[\mathrm{h^{\cdot}}]} = K_e(2K_o)^{-1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[\mathrm{e'}] = \lg K_e - \frac{1}{3}\lg(2K_o) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.20}$$

$\lg[\mathrm{h^{\cdot}}]$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[\mathrm{e'}]$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线的斜率为$-\frac{1}{6}$，$\lg[\mathrm{V_M^{2\prime}}]$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[\mathrm{V_X^{2\cdot}}]$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线的斜率为$-\frac{1}{6}$。

斜率转变点刚好出现在由方程(7.13)给出的电中性条件被由方程(7.16)给出的电中性条件代替的点。因此，当 $2[\mathrm{V_M^{2\prime}}]=[\mathrm{h^{\cdot}}]$ 时，将出现斜率转变。当$[\mathrm{V_M^{2\prime}}]$为10^{20}缺陷·$\mathrm{m^{-3}}$时，表示空穴浓度的曲线斜率将在$[\mathrm{h^{\cdot}}]$值为 2×10^{20} 缺陷·$\mathrm{m^{-3}}$位置处发生改变。这十分接近空穴浓度线和空位缺陷浓度线的交点。这些结果显

示在图 7.9b 和 c 中。

7.5.6 低 X_2 分压：离子缺陷

当压强减少到远低于化学计量点所对应的分压时，金属空位和空穴的数量将继续减少，电中性方程(7.16)不再具有代表性。在低压区，忽略次要缺陷，包括金属空位和空穴，更合适的电中性方程形式可以写为

$$[e'] = 2[V_X^{2\cdot}] \tag{7.21}$$

将其代入方程(7.7)～(7.10)，得到低分压区域的缺陷浓度。

从方程(7.10)，得

$$[V_X^{2\cdot}] = \frac{K_r}{[e']p_{X_2}^{1/2}} = \frac{K_r}{(2[V_X^{2\cdot}])^2 p_{X_2}^{1/2}}$$

$$4[V_X^{2\cdot}]^3 = \frac{K_r}{p_{X_2}^{1/2}}$$

$$8[V_X^{2\cdot}]^3 = \frac{2K_r}{p_{X_2}^{1/2}}$$

$$[V_X^{2\cdot}] = \frac{1}{2}(2K_r)^{1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[V_X^{2\cdot}] = \lg\frac{1}{2} + \frac{1}{3}\lg(2K_r) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.22}$$

从方程(7.21)，得 328

$$[e'] = (2K_r)^{1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[e'] = \frac{1}{3}\lg(2K_r) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.23}$$

从方程(7.7)，得

$$[V_M^{2\prime}] = \frac{K_S}{[V_X^{2\cdot}]} = 2K_S(2K_r)^{-1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[V_M^{2\prime}] = \lg 2 + \lg K_S - \frac{1}{3}\lg(2K_r) + \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.24}$$

从方程(7.8)，得

$$[h^\cdot] = \frac{K_e}{[e']} = K_e(2K_r)^{-1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[h^\cdot] = \lg K_e - \frac{1}{3}\lg(2K_r) + \lg p_{X_2}^{1/6} \tag{7.25}$$

在高压区域，$\lg[h^\cdot]$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[e']$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线的斜率为$-\frac{1}{6}$，$\lg[V_M^{2\prime}]$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[V_X^{2\cdot}]$与 $\lg p_{X_2}$ 的关系曲线

的斜率为$-\frac{1}{6}$。

斜率转变点是在符合方程(7.13)电中性条件下被方程(7.21)代替的区域位置的交点。因此,当$[e']=2[V_X^{2\cdot}]$时,将出现斜率转变。当$[V_X^{2\cdot}]$为10^{20}缺陷·m^{-3}时,表示空穴浓度的曲线斜率将在$[e']=2\times10^{20}$缺陷·m^{-3}缺陷浓度位置处发生改变。这十分接近空穴浓度线和空位缺陷浓度线的交点。这些结果显示在图7.9b～d中。

7.5.7 完全相图:离子缺陷

完全相图能突出显示相关假设的信息,这是非常重要的。这样,Schottky缺陷的形成更优先于电子缺陷形成的假设可以被清晰地表述为$K_S>K_e$的形式(图7.9e)。当综合考虑Frenkel缺陷被忽略的情况,也有可能写成$K_S>K_e\geqslant K_F$,这里K_F表示MX中Frenkel缺陷形成的平衡常数。

图像的中部,中等压力区域顶部表示了电中性近似条件为$[V_M^{2\prime}]=[V_X^{2\cdot}]$。在

329

这个区域范围,化合物保持化学计量比,同时正离子和负离子空位数维持相等。对于这一区域大部分来说,空穴和电子数低于正离子和负离子空位数,从而该材料是含有Schottky缺陷的化学计量绝缘体,其组成为$MX_{1.000}$。

高分压区域显示了电中性近似条件为$[h^{\cdot}]=2[V_M^{2\prime}]$。最高浓度缺陷是空穴,以至于该区域对应的材料为p型半导体。此外,电导率将随气体X_2组分分压的增加而增加。金属空位将随气体X_2组分分压的增加而增加,因为负离子空位浓度下降,该相为非化学计量的富非金属相。在这个区域,可以推测高浓度的正离子空位将提高正离子的扩散。

低分压区域显示了电中性近似条件为$[e']=2[V_X^{2\cdot}]$。由于电子处于支配地位,因此这个区域的材料是n型半导体。此外,电导率将随气体X_2组分分压的减少而增加。与高压区域刚好相反,非金属空位将随气体X_2组分分压的减少而增加,该相表现为非化学计量的富金属相。因为存在高浓度的负离子空位,因此负离子易于扩散。

布劳沃图中在三个区域之间的突变有些过于极端。通过采用额外的电中性方程插入附加的小段,很容易将相图改善得更平滑,以消除这些不连续情况。例如,在低压和中等压区之间,电中性方程

$$2[V_M^{2\prime}]=2[V_X^{2\cdot}]+[h^{\cdot}]$$

是合适的。在中等压和高压区之间可采用

$$2[V_M^{2\prime}]+[e']=[V_X^{2\cdot}]$$

这些扩展的数据取决于可利用实验数据的精度和布劳沃图的使用目的。

7.6 布劳沃图：电子缺陷

7.6.1 电子缺陷

在许多化合物半导体中，带隙是相当窄的，从而导致相当高的本征电子和空穴浓度，然而间隙和空位点缺陷数目却是较低的。为了解释由这种变化的状况引起的差别，采用布劳沃图研究通常状况下含有 M^{2+} 和 X^{2-} 的非化学计量化合物 MX，其中含有相当大的电子和空穴浓度。实际上如在第 7.5.1～7.5.7 节所描述的那样，这种变化了的情况完全按照同样的过程进行。总的来说，主要包含 M^{2+} 和 X^{2-} 离子的非化学计量相化合物 MX 有一个化学计量组成 $MX_{1.0}$。仅有的重要离子缺陷是金属位置上的空位 $V_M^{2\prime}$ 和负离子位置上的空位 $V_X^{2\cdot}$。出现的电子缺陷是自由电子 e' 和空穴 $h^\cdot$。在 $MX_{1.0}$的化学计量组成中，正离子和负离子空位数是相等的(Schottky 缺陷)，本征电子和空穴数也是相等的。这些假设意味着只有四种缺陷被考虑：电子 e'，空穴 $h^\cdot$，金属位置上的空位 $V_M^{2\prime}$ 和负离子位置上的空位 $V_X^{2\cdot}$。由于电子缺陷起支配地位，因此 $K_e > K_S$。

330

涉及缺陷形成的方程与方程(7.7)～(7.10)是等价的。然而，在第 7.5.3 节中选择的用于平衡常数的数值现在可逆地给出在化学计量点更大的电子缺陷浓度：

$$K_S = [V_M^{2\prime}][V_X^{2\cdot}] = 10^{32}(\text{缺陷}\cdot m^{-3})^2$$

$$[V_M^{2\prime}] = [V_X^{2\cdot}] = 10^{16}\ \text{缺陷}\cdot m^{-3},\quad \lg[V_M^{2\prime}] = \lg[V_X^{2\cdot}] = 16$$

$$K_e = [e'][h^\cdot] = 10^{40}(\text{缺陷}\cdot m^{-3})^2$$

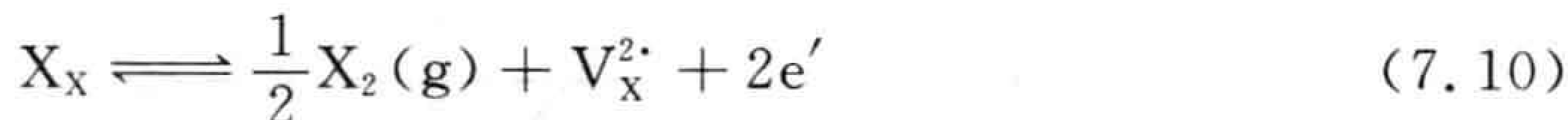
$$[e'] = [h^\cdot] = 10^{20}\ \text{缺陷}\cdot m^{-3},\quad \lg[e'] = \lg[h^\cdot] = 20$$

$$\text{平衡分压}\ p_{X_2} = 1\,\text{atm},\quad \lg p_{X_2} = 0$$

这些值描绘在图 7.10a 中。

7.6.2 近化学计量：电子缺陷

随着 X_2的分压减少到远低于化学计量点所对应的分压时，负离子空位和电子的数量将大于正离子空位和空穴的数量，如前面所述。

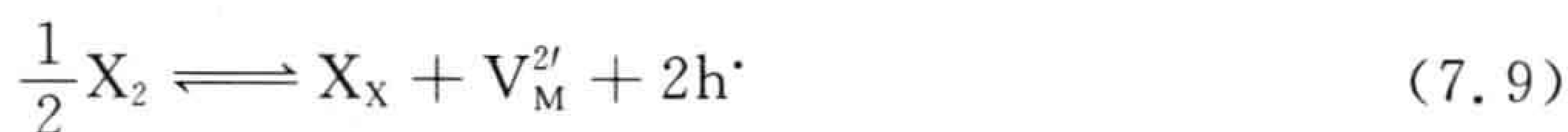


$$X_X \rightleftharpoons \frac{1}{2}X_2(g) + V_X^{2\cdot} + 2e' \qquad (7.10)$$

假设通过改变分压，产生了$10^{17}\,m^{-3}$的空位浓度和两倍的电子数。电子浓度的变化可以忽略，从 $1\times10^{20}\,m^{-3}$到 $1.002\times10^{20}\,m^{-3}$；空位的浓度发生明显的改变，从 $1\times10^{16}\,m^{-3}$到 $1\times10^{17}\,m^{-3}$。

当 X_2的分压超过化学计量比点所对应的分压，将发生氧化，则正离子空位和空穴将比负离子空位和电子更可能产生：

331

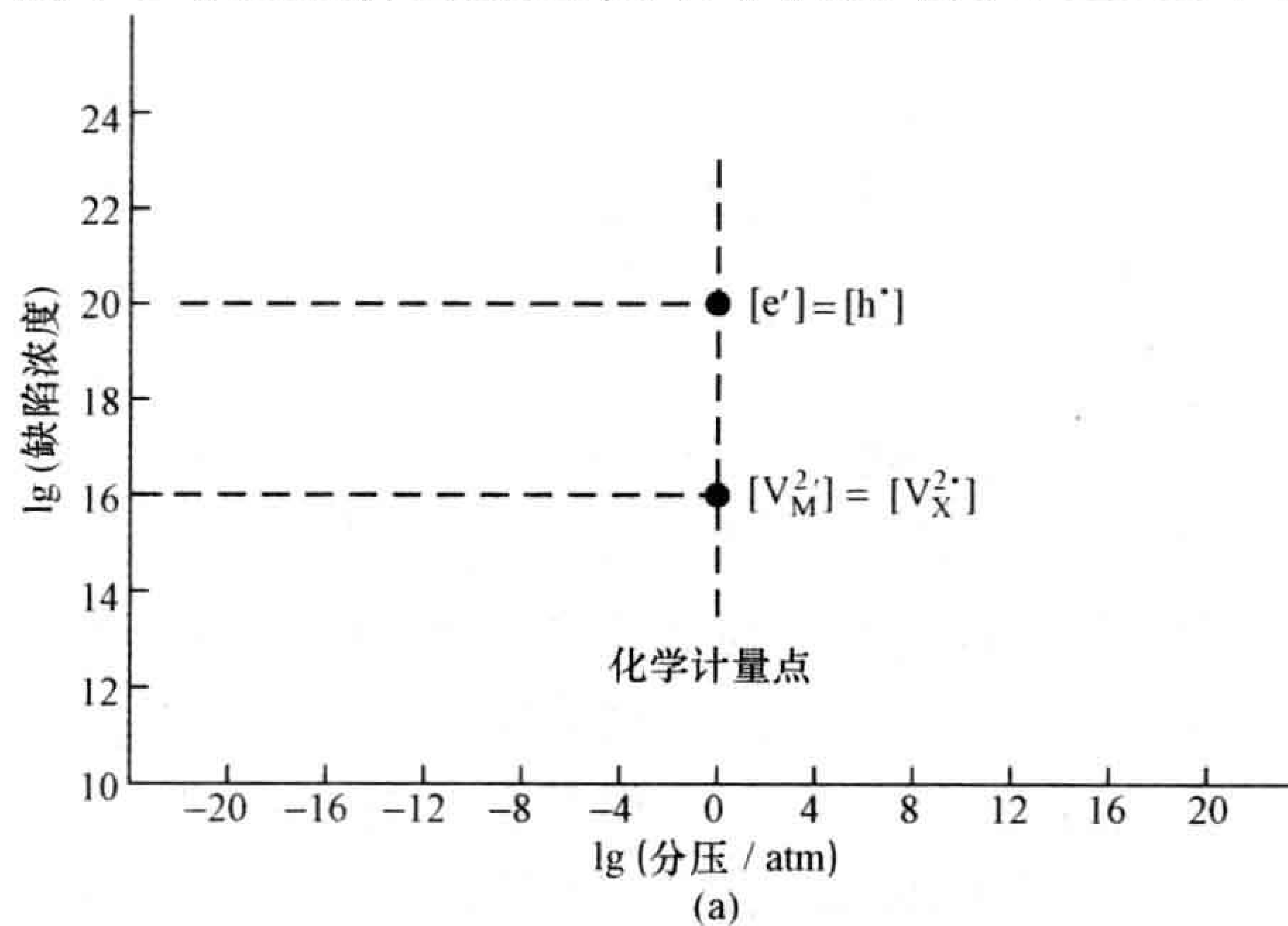


$$\frac{1}{2}X_2 \rightleftharpoons X_X + V_M^{2\prime} + 2h^\cdot \qquad (7.9)$$

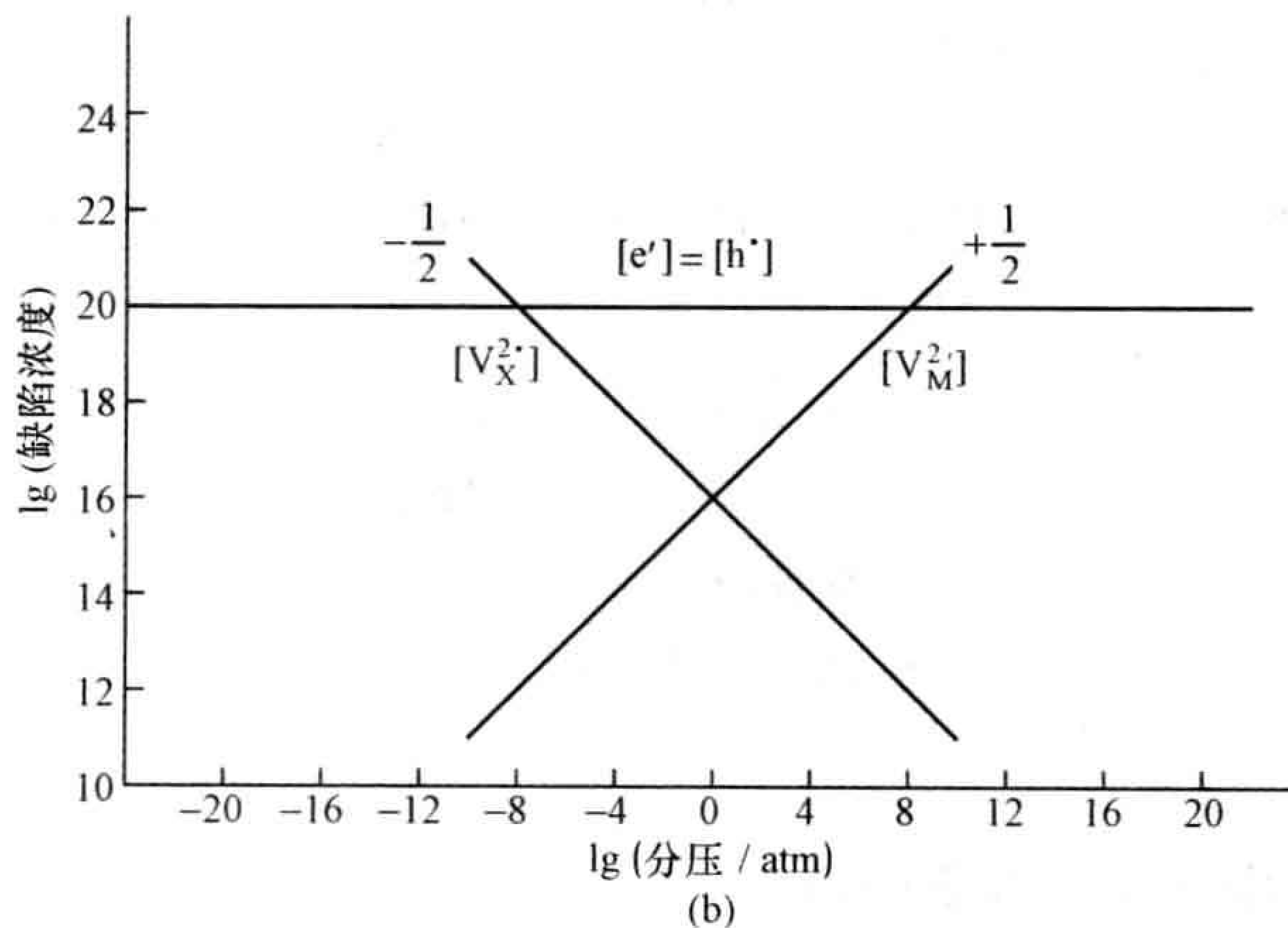
假设通过改变分压，产生了$10^{17}\,m^{-3}$的空位浓度和两倍的空穴数。空位浓度将发生大的变化，从$1\times10^{16}\,m^{-3}$到$1\times10^{17}\,m^{-3}$；空穴的浓度有轻微的变化，从$1\times10^{20}\,m^{-3}$到$1.002\times10^{20}\,m^{-3}$。

333

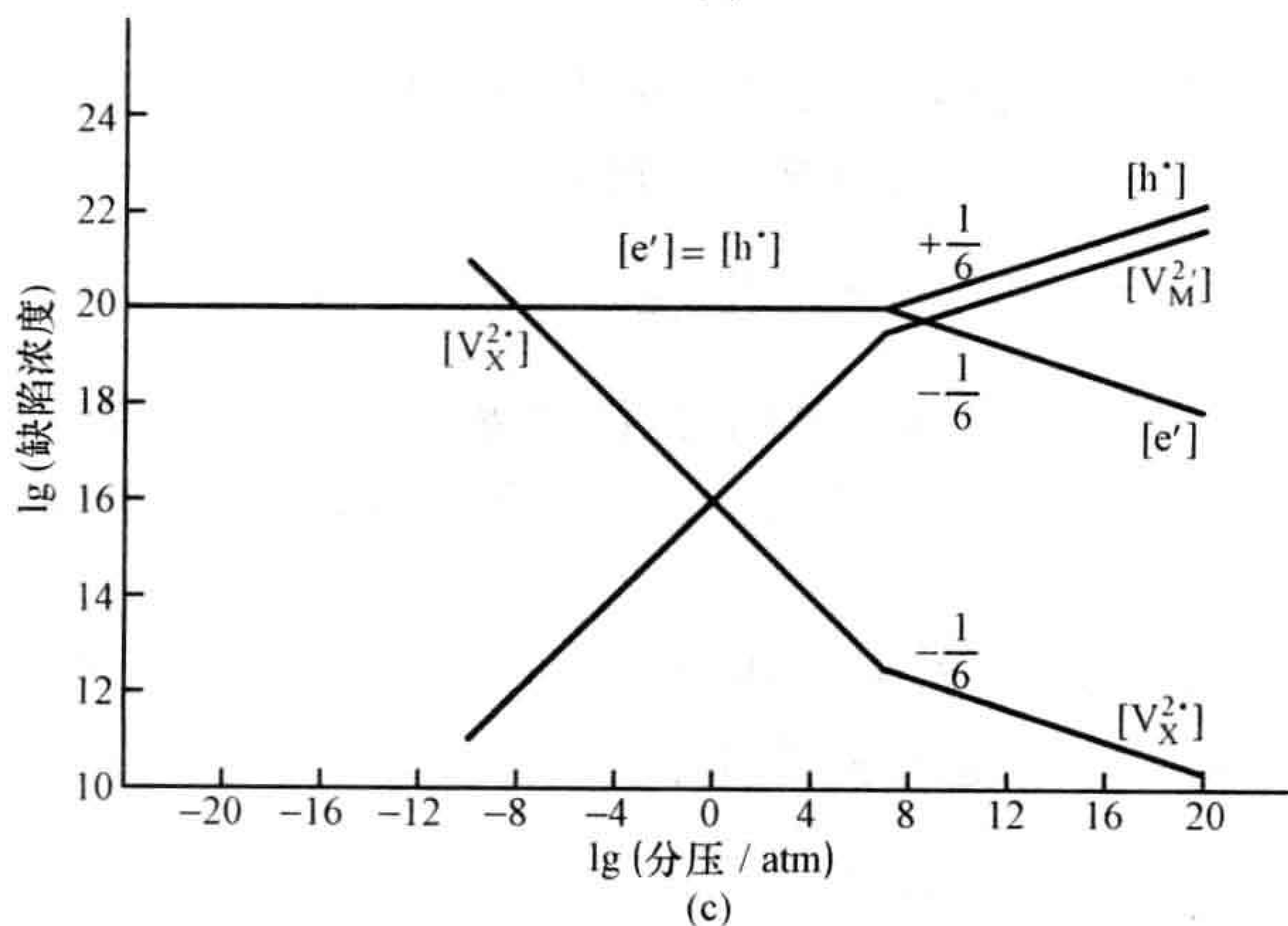
在这两种情况下，可以更合理地近似电中性方程(7.12)如下：



(a)



(b)



(c)

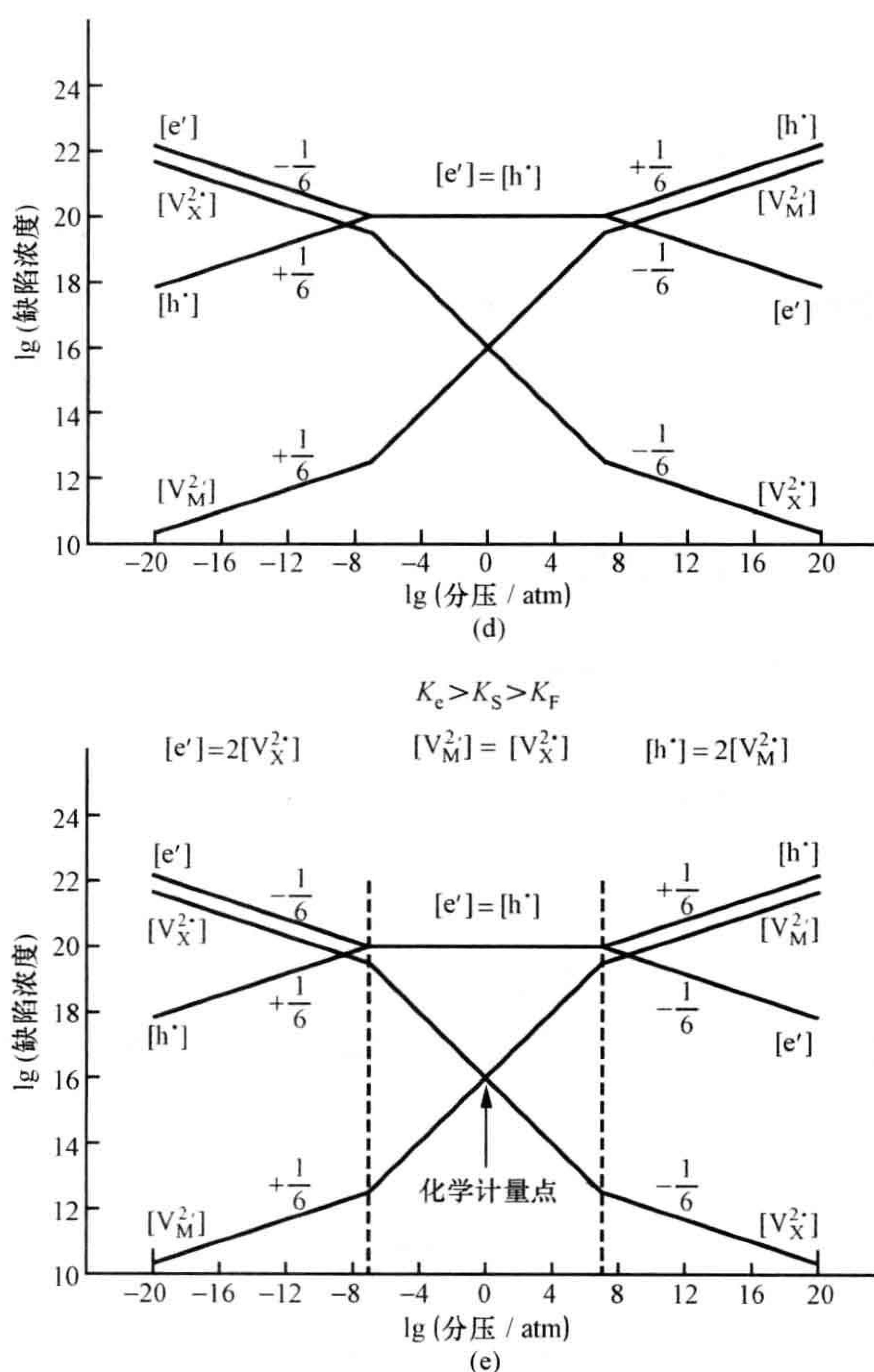


图 7.10 ～MX 相的布劳沃图，其中主要的点缺陷类型是电子缺陷

(a) 图上的起始点；(b) 近化学计量比区域的缺陷浓度变化；(c) 在高分压区域，延伸到显示缺陷浓度变化的部分；(d) 在低分压区域，延伸到显示缺陷浓度变化的部分；(e) 完整的布劳沃图。

$$[e'] = [h^\cdot] \tag{7.26}$$

这与 $K_e \gg K_S$ 的假设是等价的，如前所述。

将这个方程代入方程(7.8)和(7.9)，获得一组新的缺陷浓度方程：

$$[h^\cdot] = [e'] = K_e^{1/2}$$

$$\lg[h^\cdot] = \lg[e'] = \frac{1}{2}\lg K_e \tag{7.27}$$

$$[V_X^{2\cdot}] = \frac{K_r}{K_e} p_{X_2}^{-1/2}$$

$$\lg[V_X^{2\cdot}] = \lg K_r - \lg K_e - \frac{1}{2} p_{X_2} \tag{7.28}$$

$$[V_M^{2'}] = \frac{K_o}{K_e} p_{X_2}^{1/2}$$

$$\lg[V_M^{2'}] = \lg K_o - \lg K_e + \frac{1}{2} p_{X_2} \quad (7.29)$$

这些方程与方程(7.13)～(7.15)具有相似的形式，可应用到化学计量组成点的两边。可以用缺陷浓度的对数对 X_2 分压的对数作图。$\lg[V_X^{2\cdot}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为 $-\frac{1}{2}$，穿过(离子)化学计量点；$\lg[V_M^{2'}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为 $\frac{1}{2}$，穿过(离子)化学计量点(图7.10b)。

7.6.3 高 X_2 分压：电子缺陷

在越来越高的分压下，非金属空位数将越来越少，在这种情况下，其空穴数量将超过空位数量。因此，近似的电中性方程(7.13)将不再具有代表性。在高分压下，可以获得一个更合适的电中性方程形式，即通过忽略次要缺陷物种，包括非金属空位和电子，有

$$[h^\cdot] = 2[V_M^{2'}] \quad (7.16)$$

现将其代入方程(7.7)～(7.10)，获得在高分压区域的 X_2 分压与材料中出现的缺陷浓度之间的关系。这与描述离子缺陷时的情形相同，因此以下缩减了一些细节表达：

334

从方程(7.9)得

$$[V_M^{2'}] = \frac{1}{2}(2K_o)^{1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[V_M^{2'}] = \lg\frac{1}{2} + \frac{1}{3}\lg(2K_o) + \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \quad (7.17)$$

从方程(7.16)得

$$[h^\cdot] = (2K_o)^{1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[h^\cdot] = \frac{1}{3}\lg(2K_o) + \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \quad (7.18)$$

从方程(7.7)得

$$[V_X^{2\cdot}] = 2K_S(2K_o)^{-1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[V_X^{2\cdot}] = \lg 2 + \lg K_S - \lg(2K_o) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \quad (7.19)$$

从方程(7.8)得

$$[e'] = K_e(2K_o)^{-1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[e'] = \lg K_e - \frac{1}{3}\lg(2K_o) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \quad (7.20)$$

$\lg[h^{\cdot}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[e']$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$-\frac{1}{6}$，$\lg[V_M^{2'}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[V_X^{2\cdot}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$-\frac{1}{6}$。

斜率转变点对在符合方程(7.13)电中性条件下被符合方程(7.16)电中性条件代替的区域。因此，当 $2[V_M^{2'}]=[h^{\cdot}]$ 时，将出现斜率转变。当$[h^{\cdot}]$为 10^{20} 缺陷·m^{-3}时，表示金属空位浓度的曲线斜率将在$[V_M^{2'}]=5\times10^{19}$缺陷·$m^{-3}$缺陷浓度位置时发生改变。这些结果显示在图 7.10b 和 c 中。

7.6.4 低 X_2分压：电子缺陷

当压强减少到远低于化学计量点所对应的分压时，金属空位数和空穴将继续减少，如前面一样，选择的电中性方程(7.16)不再具有代表性。在低压区域，忽略次要缺陷，包括金属空位和空穴，一个更合理的电中性方程为

$$[e'] = 2[V_X^{2\cdot}] \tag{7.21}$$

这个方程代入方程(7.7)～(7.10)，获得在低分压区域的 X_2 分压与材料中出现的缺陷浓度之间的关系。这与离子缺陷情形是相似的。 335

从方程(7.10)得

$$[V_X^{2\cdot}] = \frac{1}{2}(2K_r)^{1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[V_X^{2\cdot}] = \lg\frac{1}{2} + \frac{1}{3}\lg(2K_r) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.22}$$

从方程(7.21)得

$$[e'] = (2K_r)^{1/3} p_{X_2}^{-1/6}$$

$$\lg[e'] = \frac{1}{3}\lg(2K_r) - \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.23}$$

从方程(7.7)得

$$[V_M^{2'}] = 2K_S(2K_r)^{-1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[V_M^{2'}] = \lg 2 + \lg K_S - \frac{1}{3}\lg(2K_r) + \frac{1}{6}\lg p_{X_2} \tag{7.24}$$

从方程(7.8)得

$$[h^{\cdot}] = K_e(2K_r)^{-1/3} p_{X_2}^{1/6}$$

$$\lg[h^{\cdot}] = \lg K_e - \frac{1}{3}\lg(2K_r) + \lg p_{X_2}^{1/6} \tag{7.25}$$

$\lg[h^{\cdot}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[e']$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$-\frac{1}{6}$，$\lg[V_M^{2'}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$\frac{1}{6}$，$\lg[V_X^{2\cdot}]$-$\lg p_{X_2}$ 图的斜率为$-\frac{1}{6}$。

斜率转变点处在符合方程(7.13)电中性条件下被符合方程(7.21)的电中性条件代替的区域。因此,当$[e']=2[V_X^{2\cdot}]$时,将出现斜率转变。当$[e']$为10^{20}缺陷·m^{-3}时,表示非金属空位浓度的曲线斜率将在$[V_X^{2\cdot}]=5\times10^{19}$缺陷·$m^{-3}$缺陷浓度位置时发生改变。这些结果显示在图7.10b和d中。

7.6.5 完整布劳沃图:电子缺陷

电子缺陷形成的初始假设更可能是Schottky缺陷的形成,在图7.10e的上方可以清楚地看到。当Frenkel缺陷一起被忽略时,也有可能写成$K_e>K_S\geqslant K_F$,这里K_F表示在MX中形成Frenkel缺陷的平衡常数。

尽管图7.10e与离子缺陷情况是相似的(图7.9e),但是存在几个明显的不同。

336

尤其是对于化学计量比范围很窄的情况。在布劳沃图的中心区域突出显示了电中性方程$[e']=[h^\cdot]$。在这个区域,化合物保持了本征半导体性。然而,负离子和正离子空位数的改变是非对称的且远离化学计量点,组成也将从$MX_{1.000}$开始发生变化。然而这种变化非常小。例如,在高分压限($\lg p_{X_2}=+7$)下,金属空位浓度是$5\times10^{19}m^{-3}$,从图7.10e中可以看到存在浓度为$5\times10^{13}m^{-3}$的非金属空位。选取NaCl晶体为典型例子,正离子和负离子的个数为$10^{28}m^{-3}$数量级,因此组成的变化很少。

高压区域的电中性方程为$[h^\cdot]=2[V_M^{2'}]$,空穴起主导作用,因此在这个区域的材料为p型半导体。此外,电导率是按照气态X_2分压的$\frac{1}{6}$次方来增加的。金属空位(非金属过量)的数量将随气态X_2分压的增加而增加。该相明显为非化学计量比的。正离子空位的高浓度将提高正离子的扩散。

低压区域的电中性方程为$[e']=2[V_X^{2\cdot}]$,电子起主导作用,因此在这个区域的材料为n型半导体。此外,电导率是按照气态X_2分压的$-\frac{1}{6}$次方来增加的。非金属空位(金属过量)的数量将随气态X_2分压的减小而增加。与区域Ⅲ相反,该相明显为非化学计量比的。因为存在高浓度的负离子空位,这意味着负离子容易扩散。

如同离子缺陷情况,布劳沃图很容易进行修正,即通过引入中间电中性方程的方法,使三个区域之间的陡然变化改善得更加平滑。

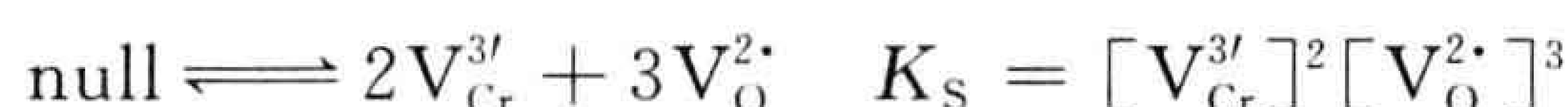
7.7　布劳沃图：更复杂的例子

一般而言，对于更复杂的材料，扩展有关概念并不困难。这个过程把方程写成指定的各种平衡：点缺陷形成，电子缺陷的形成，氧化反应和还原反应。四个方程中仅仅有三个是独立的，是通过电中性方程进行讨论的。这里选用 Cr_2O_3 和 $Ba_2In_2O_5$ 为例进行概述。

7.7.1　Cr_2O_3

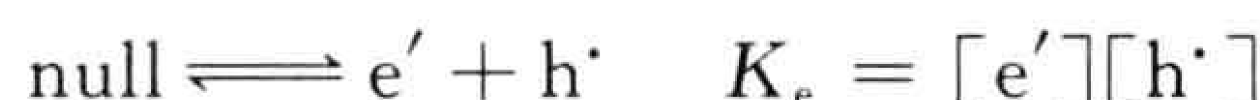
相对较小的 Cr^{3+} 正离子的存在和紧密堆积的刚玉型结构中，负离子更可能出现 Schottky 缺陷，氧化将增加负离子，还原将减少负离子。现在可以写出四个平衡。

点缺陷的形成，Schottky 缺陷：　337



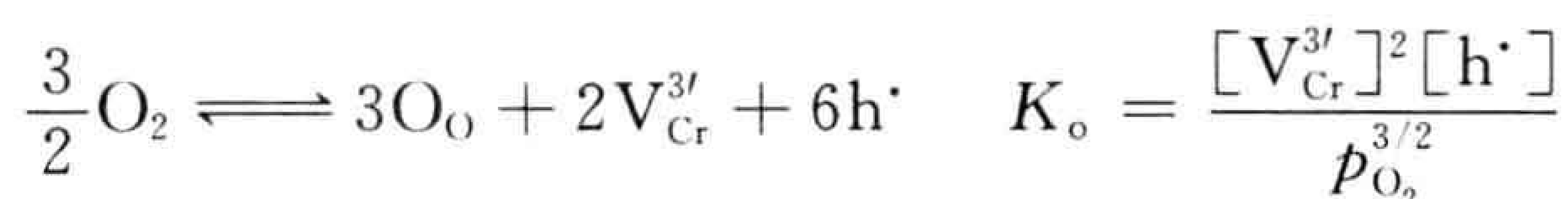
$$\text{null} \rightleftharpoons 2V_{Cr}^{3\prime} + 3V_{O}^{2\cdot} \quad K_S = [V_{Cr}^{3\prime}]^2[V_O^{2\cdot}]^3$$

电子缺陷的形成：



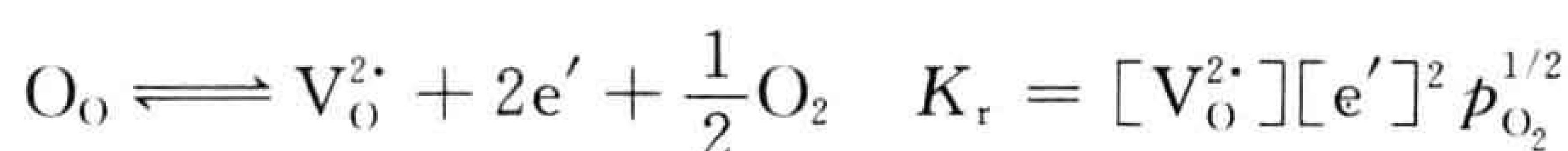
$$\text{null} \rightleftharpoons e' + h^{\cdot} \quad K_e = [e'][h^{\cdot}]$$

氧化：



$$\frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons 3O_O + 2V_{Cr}^{3\prime} + 6h^{\cdot} \quad K_o = \frac{[V_{Cr}^{3\prime}]^2[h^{\cdot}]}{p_{O_2}^{3/2}}$$

还原：



$$O_O \rightleftharpoons V_O^{2\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \quad K_r = [V_O^{2\cdot}][e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$

电中性方程为

$$3[V_{Cr}^{3\prime}] + [e'] = [h^{\cdot}] + 2[V_O^{2\cdot}]$$

现在采用前面描述的方式对这些方程进行简化。电中性点由下式给出：

$$[e'] = [h^{\cdot}]$$

而化合物是严格化学计量比的由下式给出：

$$3[V_{Cr}^{3\prime}] = 2[V_O^{2\cdot}]$$

采用的近似决定于压力范围和平衡常数的数值。在标准状况下，该氧化物为一个绝缘体，以至于在相图的中间区域，Schottky 平衡起主导作用，即 $K_S > K_e$，则电中性方程近似可以写为

$$3[V_{Cr}^{3\prime}] = 2[V_O^{2\cdot}]$$

在被氧化区域，空穴和正离子空位更为主要，电中性方程近似可以写为

$$3[V_{Cr}^{3\prime}] = [h^{\cdot}]$$

在被还原区域，可能电子和负离子空位更为主要，电中性方程近似可以写为　338

$$[e'] = 2[V_O^{2\cdot}]$$

引入相关的平衡常数即可画出其布劳沃图。

7.7.2　$Ba_2In_2O_5$

尽管多元相的规则比前面描述的二元化合物要复杂，但其过程是完全相同的。仅有必要指出与实验条件相关的可能缺陷平衡。

氧化物 $Ba_2In_2O_5$ 的结构表明，负离子的 Frenkel 缺陷更可能出现。氧化将增加负离子，还原将减少负离子。现在可以写出四个平衡。

点缺陷的形成，Frenkel 缺陷：



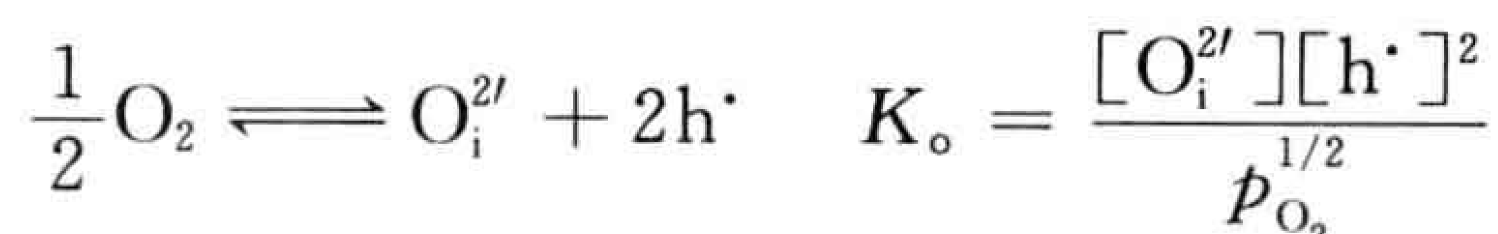
$$\text{null} \rightleftharpoons O_i^{2\prime} + V_O^{2\cdot} \quad K_F = [O_i^{2\prime}][V_O^{2\cdot}]$$

电子缺陷的形成：



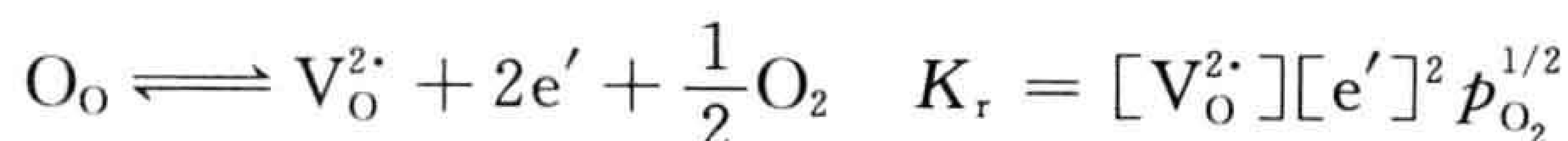
$$\text{null} \rightleftharpoons e' + h^{\cdot} \quad K_e = [e'][h^{\cdot}]$$

氧化：



$$\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O_i^{2\prime} + 2h^{\cdot} \quad K_o = \frac{[O_i^{2\prime}][h^{\cdot}]^2}{p_{O_2}^{1/2}}$$

还原：



$$O_O \rightleftharpoons V_O^{2\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \quad K_r = [V_O^{2\cdot}][e']^2 p_{O_2}^{1/2}$$

电中性方程为

$$2[O_i^{2\prime}] + [e'] = [h^{\cdot}] + 2[V_O^{2\cdot}]$$

现在采用前面描述的方式对这些方程进行简化，电中性点可以给出

$$[e'] = [h^{\cdot}]$$

339　且化合物是严格化学计量的，

$$[O_i^{2\prime}] = [V_O^{2\cdot}]$$

采用的近似条件决定于压力范围和平衡常数的数值。在标准状况下，该氧化物为绝缘体，以至于在相图的中间区域，Frenkel 平衡起主导作用，即 $K_F > K_e$，则电中性方程近似可以写为

$$[O_i^{2\prime}] = [V_O^{2\cdot}]$$

在被氧化区域，空穴和负离子间隙更为主要，电中性方程近似可以写为

$$2[O_i^{2\prime}] = [h^{\cdot}]$$

在被还原区域，电子和负离子空位更为主要，电中性方程近似可以写为

$$[e'] = 2[V_O^{2\cdot}]$$

现在便可构建布劳沃图了。

对于该材料的更详尽讨论，可以参见本章结尾的扩展阅读。

7.8　布劳沃图：温度的影响

布劳沃图是针对某一温度画出的，它是所考虑相的等温表示。大量的参数决定布劳沃图随温度变化的方式。

Frenkel 和 Schottky 缺陷平衡对温度很敏感。在较高的温度下，缺陷浓度将上升，因此 K_S 和 K_F 随温度增加。本征电子和空穴情况也是如此，以至于 K_e 也随温度增加。与低温情况相比，在较高的温度下布劳沃图中间部分的缺陷浓度将上升，而且整个相图垂直上移。

其他平衡常数的温度关系很难归纳。气态组分的分压将随温度增加，以至于当分压处在分子上时，其平衡常数也将随温度的增加而增加。相似地，当分压处在分母上时，其平衡常数将随温度增加而减少。

在较高的温度下，如果一个带电物种从它的氧化态向还原态转变，即 A^{2+} 转变成 A^{+}，整个相图将向低压区（左侧）移动。因此，由于可还原离子的存在，在高温下相图将向上和向左移动，化学计量比点将同时向左移动。如果主要的物种在高温下被氧化，如 A^{3+} 变成 A^{4+}，则出现相反的情况。在高温下相图将向下和向右移动，化学计量比点将向右边移动。 **340**

最后，很明显的是，主要的缺陷类型随温度的增加可能发生改变，以至于电子缺陷可能比离子缺陷更重要。这种情况下，相图将发生很大的改变。

这些经验法则的归纳必须很谨慎。为了获得更精确的结果，在新的温度下有必要重新计算平衡常数，然后重画相图。平衡常数的一般形式（参见第 2 章）为

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

式中，ΔH 是缺陷形成反应焓（经常代替 ΔG）；R 是摩尔气体常数；T 是热力学温度（K）。因此，只要知道焓的变化值，就可以通过上式推导出其他温度下的平衡常数 K。

7.9　布劳沃图的多项式形式

布劳沃图中固有的近似可以通过合适的以多项式表示的电中性方程来表示，然后采用计算机数值计算来解决。（这并不总是由计算机完成的一个琐碎任务。）为了说明这个方法，在第 7.5 和 7.6 节中的例子，针对 MX 体系可用以下方法重写。

7.9.1　离子缺陷

5个重要的平衡方程是：

点缺陷形成：

$$K_S = [V_M^{2'}][V_X^{2\cdot}] = 10^{40}(\text{缺陷} \cdot m^{-3})^2 \tag{7.30}$$

电子缺陷的形成：

$$K_e = [e'][h^\cdot] = 10^{32}(\text{缺陷} \cdot m^{-3})^2 \tag{7.31}$$

氧化：

$$K_o = [V_M^{2'}][h^\cdot]^2 p_{X_2}^{-1/2} = 10^{52} p_{X_2}^{-1/2}(\text{缺陷} \cdot m^{-3})^3 \tag{7.32}$$

341　还原：

$$K_r = [V_X^{2\cdot}][e']^2 p_{X_2}^{1/2} = 10^{52} p_{X_2}^{1/2}(\text{缺陷} \cdot m^{-3})^3 \tag{7.33}$$

电中性方程为

$$2[V_M^{2'}] + [e'] = 2[V_X^{2\cdot}] + [h^\cdot] \tag{7.34}$$

平衡分压为 $p_{X_2} = 1\ \text{atm}$，$\lg p_{X_2} = 0$。

注意 K_o 和 K_r 的值可由下面的式子获得：

$$[V_M^{2'}] = [V_X^{2\cdot}] = 10^{20}(\text{缺陷} \cdot m^{-3})$$

$$[e'] = [h^\cdot] = 10^{16}(\text{缺陷} \cdot m^{-3})$$

上式是由方程(7.30)和(7.31)导出的。

有必要写出只含两个变量的电中性方程，以获得多项式方程的解决办法，两个变量为缺陷类型和分压。例如，空穴浓度[h˙]的方程按下述得到：

电中性方程为

$$2[V_M^{2'}] + [e'] = 2[V_X^{2\cdot}] + [h^\cdot]$$

从方程(7.31)得

$$[e'] = \frac{K_e}{[h^\cdot]}$$

从方程(7.32)得

$$[V_M^{2'}] = \frac{K_o p_{X_2}^{1/2}}{[h^\cdot]^2}$$

从方程(7.33)得

$$[V_X^{2\cdot}] = \frac{K_r}{[e']^2 p_{X_2}^{1/2}} = \frac{K_r [h^\cdot]^2}{K_e^2 p_{X_2}^{1/2}}$$

整理得

$$\frac{2K_o p_{X_2}^{1/2}}{[h^\cdot]^2} + \frac{K_e}{[h^\cdot]} = \frac{2K_r [h^\cdot]^2}{K_e^2 p_{X_2}^{1/2}} + [h^\cdot]$$

化简为

$$2K_o K_e^2 p_{X_2} + K_e^3[h^{\cdot}]p_{X_2}^{1/2} - 2K_r[h^{\cdot}]^4 - K_e^2[h^{\cdot}]^3 p_{X_2}^{1/2} = 0 \quad (7.35)$$

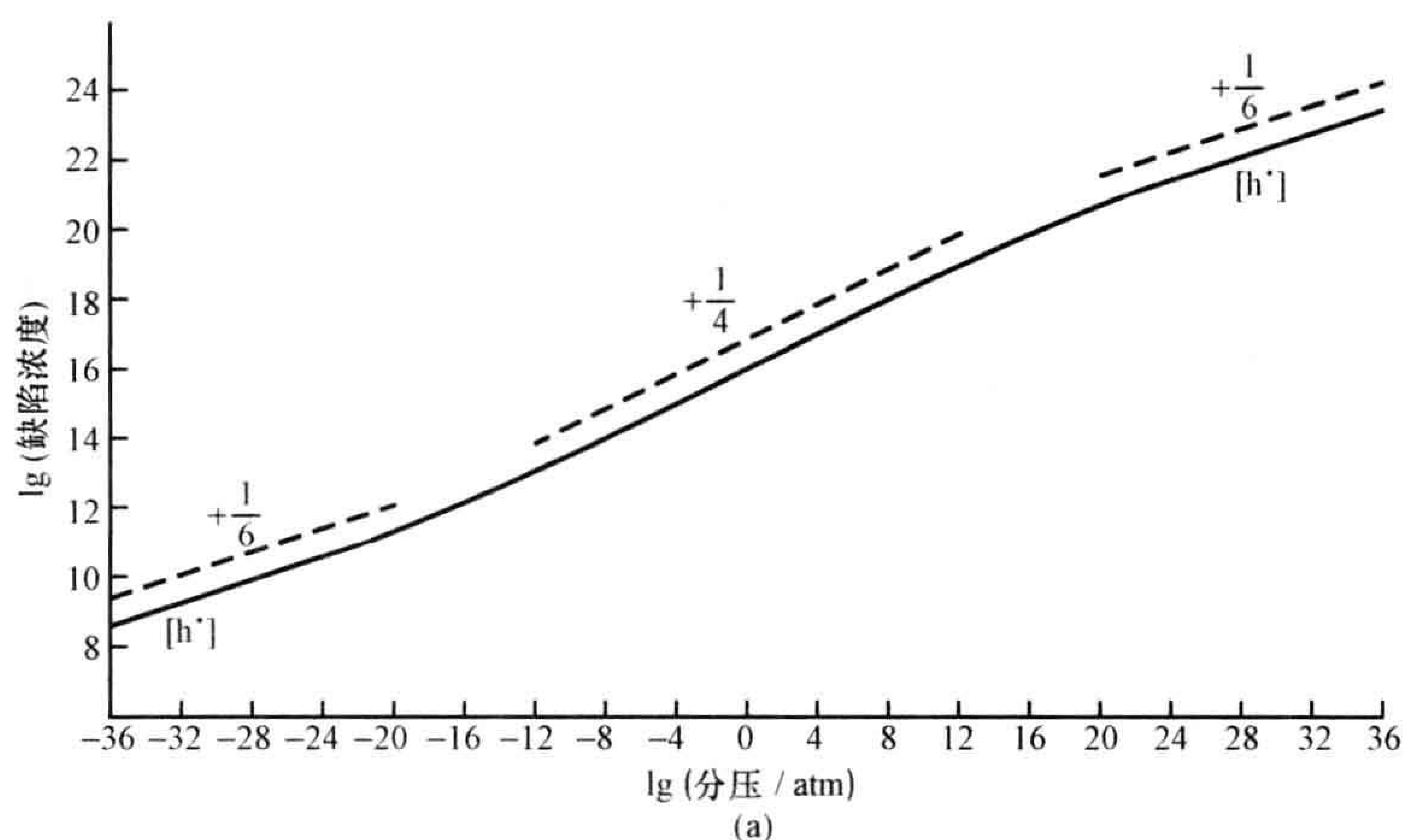
用数值代替常数：

342

$$2\times 10^{116} p_{X_2} + 10^{96}[h^{\cdot}]p_{X_2}^{1/2} - 2\times 10^{52}[h^{\cdot}]^4 - 10^{64}[h^{\cdot}]^3 p_{X_2}^{1/2} = 0 \quad (7.36)$$

求解这个方程，就可以获得 p 和$[h^{\cdot}]$之间的关系，并画出 $\lg[h^{\cdot}]$与 $\lg p_{X_2}$ 关系图（图 7.11a）。缺陷与分压之间的函数关系，用多项式方程也能写出来，可以同样的方式解决。然而，要注意的是，其他方程并不是非常必要的，因为如前所述，常数之间存在以下关联性：

343



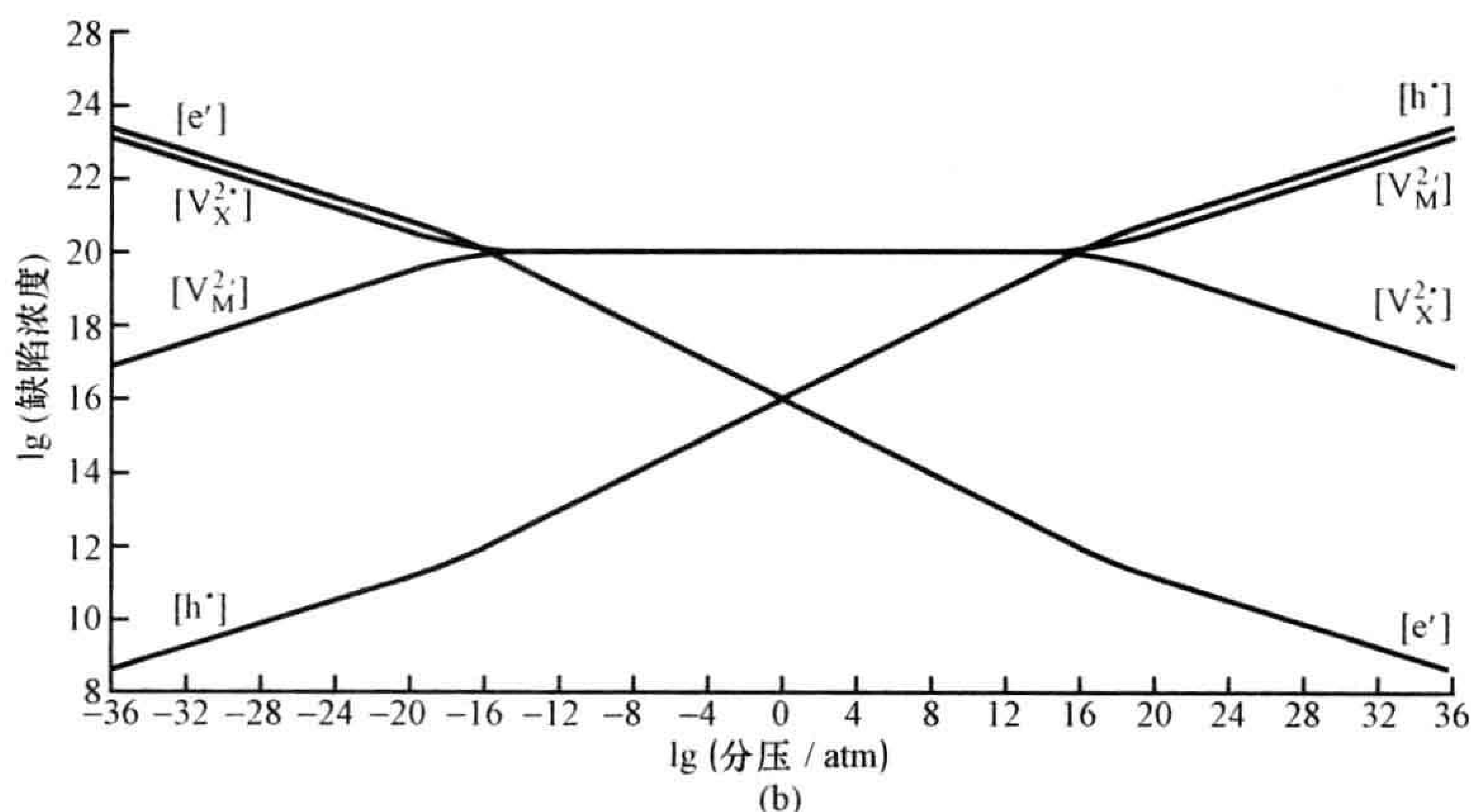


图 7.11 对于 Schottky 缺陷为主的情况，MX 化合物中缺陷浓度的计算多项式图，$K_S = 10^{40}$ 缺陷 · m^{-3}，$K_e = 10^{32}$ 缺陷 · m^{-3}［公式(7.36)］

(a) MX 中空穴浓度与分压的关系；(b) 完整图。

$$[e'] = \frac{K_e}{[h^{\cdot}]}$$

$$[V_M^{2'}] = \frac{K_o p_{X_2}^{1/2}}{[h^{\cdot}]^2}$$

$$[V_X^{2\cdot}] = \frac{K_S}{[V_M^{2'}]}$$

表示在 lg(缺陷浓度)与 $\lg p_{X_2}$ 关系图中的结果图提供了完整的布劳沃图(图 7.11b)。可见布劳沃近似与布劳沃图具有很好的一致性,表明这个简化过程在大多数情况下是可以接受的。

7.9.2　电子缺陷

实际上,同样的方程可以应用于电子缺陷起支配作用的平衡情况,因此方程(7.35)仍然代表空穴浓度和分压之间的关系。然而,几个平衡常数的数值现在却改变了。修正后的平衡常数数值为

$$K_S = 10^{32}(\text{缺陷}\cdot m^{-3})^2$$

$$K_e = 10^{40}(\text{缺陷}\cdot m^{-3})^2$$

$$K_o = 10^{56} p_{X_2}^{-1/2}(\text{缺陷}\cdot m^{-3})^3$$

$$K_r = 10^{56} p_{X_2}^{-1/2}(\text{缺陷}\cdot m^{-3})^3$$

将这些值代入方程(7.35),有

$$2\times 10^{136} p_{X_2} + 10^{120}[h^{\cdot}]p_{X_2}^{1/2} - 2\times 10^{56}[h^{\cdot}]^4 - 10^{80}[h^{\cdot}]^3 p_{X_2}^{1/2} = 0 \quad (7.37)$$

求解这个方程,就可以获得 p 和$[h^{\cdot}]$之间的关系。类似地,也能建立其他的方程,但是如前所述,因为常数之间存在以下关联性,其他方程并不是完全必要的:

$$[e'] = \frac{K_e}{[h^{\cdot}]}$$

$$[V_M^{2'}] = \frac{K_o p_{X_2}^{1/2}}{[h^{\cdot}]^2}$$

$$[V_X^{2\cdot}] = \frac{K_S}{[V_M^{2'}]}$$

344　这些方程的解就可以构建整个布劳沃图(图 7.12)。这也揭示了采用近似方法构建的布劳沃图具有相似性,而且在许多应用中较简单的形式已足够了,这方面的问题将在第 8.4 节中进一步讨论。

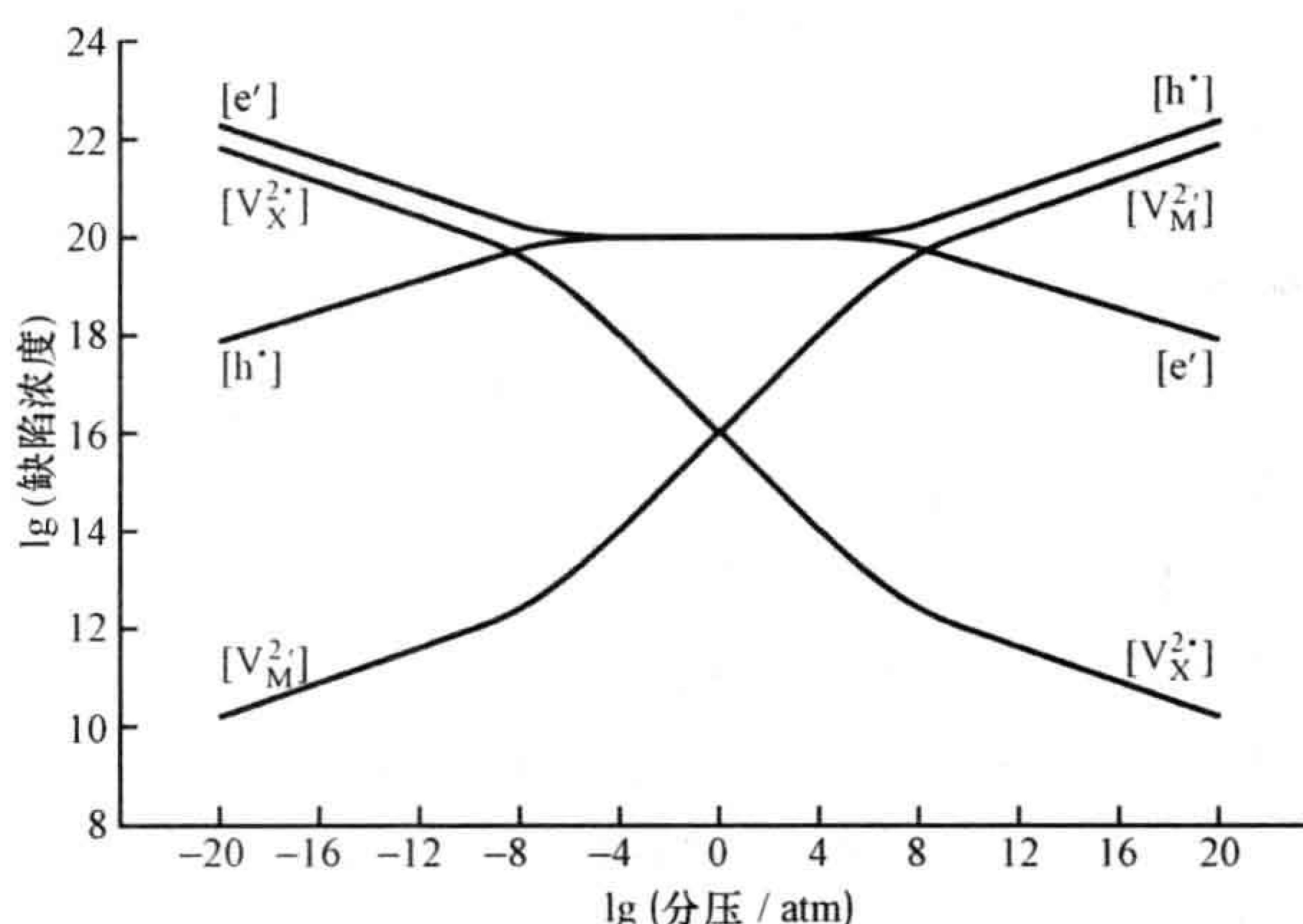


图 7.12 在 MX 中,缺陷浓度与分压间关系的计算多项式图(电子缺陷为主的情况),$K_S=10^{32}$ 缺陷 · m^{-3},$K_e=10^{40}$ 缺陷 · m^{-3}[公式(7.37)和(7.38)]

7.10 引言问题的解答

✦成分变化如何改变固体的导电性?

固体电学性质的改变是由于组成改变带来的点缺陷变化的结果。一般的化学知识就能对氧化物中非化学计量比带来电学性质的改变提供很好的解释。当氧化物的组成变化时,价态有可能发生变化而使其变成电导体。产生这种效果的固体有两个价态的正离子。通过化学计量比的改变而产生的新价态正离子可以认为是原价态的正离子加上一个电子或者一个空穴。因此,在 NiO 中的 Ni^{3+} 离子可以认为是一个 Ni^{2+} 离子加上一个空穴,而 Fe_2O_3 中的 Fe^{2+} 可以认为是一个 Fe^{3+} 离子加上一个电子。在适当情况下,能通过电子或者空穴从一个离子跳跃到其他离子的方式来产生导电性。

氧化物中组成的变化通常可分成两种情况:导致金属过量的组成变化和导致金属不足的组成变化。非化学计量的金属过量相一般被认为含有额外电子,使之成为 n 型半导体;非化学计量的氧过量相一般认为含有额外空穴,使之成为 p 型半导体。

✦非化学计量固体的电导率为什么会随着外部分压的变化而变化? 345

在完全真空中的固体将释放材料到气相,直到获得新的平衡。在非组成范围的固体中,将导致一个新相的产生。在非化学计量固体中,这将导致组成的变化。当对一个非化学计量固体施加某一种比其平衡压力更大的组分分压时,此固体将获得物质,而当被施加一种较小的分压时,固体将失去物质。无论在哪种情况下,组成的改变都伴随着材料缺陷结构的改变,而缺陷结构的改变将导致电学属性的

改变。因为组成变化是周围分压的函数,因而电学性质也是周围分压的函数。

描述点缺陷数的模型能够用来确定电导率将怎样随周围分压的改变而改变。

✦布劳沃图能表达什么信息?

缺陷数目和物理属性(如电导率)可通过周围气氛的调节来改变和控制。为了获得这样一种材料的精确的电导率,有必要去指出它的化学组成、缺陷种类及出现的数目、晶体的温度,以及所有组分的周围分压。布劳沃图显示了出现在固体中缺陷浓度与一种组分分压之间的函数关系。因为缺陷数目控制电子电导和离子电导的性质,一般很容易决定分压变化时它们是怎样变化的。

为了构建这样的布劳沃图,要写出一系列的缺陷方程,获取有关缺陷数与分压之间的函数表达。或者通过采用某些特殊组成范围内一个缺陷反应起支配作用的简化方法画出其布劳沃图,或者在整个分压范围用计算机去计算求解那些多项式表达的结果。

问题和练习

快速测验

1. 下面哪种氧化物可以采用电子补偿去平衡氧的损失?

(a) BaO;

(b) WO_3;

(c) $SrAl_2O_4$。

346

2. 局域在 Mn^{3+} 正离子上的空穴可以写为:

(a) Mn^{2+};

(b) Mn^{4+};

(c) Mn^{6+}。

3. 极化子可以描述为:

(a) 能带中的一个可迁移电子;

(b) 缺陷上的一个可迁移电子;

(c) 一个可迁移电子加上一个晶格的畸变。

4. 一个氧化物 M_2O_{3+x} 还原成 M_2O_{3-x} 在电导率上显示的变化是从:

(a) p 型到 n 型;

(b) n 型到 p 型;

(c) 绝缘体到 p 型。

5. 一个具有轻微非化学计量比,且化学式大致为 $La^{3+}B^{3+}O_3$ 钙钛矿型结构氧化物的 Seebeck 系数为负,出现的缺陷是:

(a) B^{2+}；
(b) B^{3+}；
(c) B^{4+}。

6. 氧分压的增加将导致金属过量的非化学计量氧化物的电导率：
(a) 增加；
(b) 减少；
(c) 保持不变。

7. 非化学计量氧化物中电导率与氧分压对数关系图的斜率为$+\frac{1}{4}$，这个材料是：
(a) 金属导体；
(b) n 型半导体；
(c) p 型半导体。

8. 布劳沃图表示：
(a) 缺陷浓度与分压的关系；
(b) 缺陷浓度与电导率的关系；
(c) 电导率与分压的关系。

9. 电中性方程决定的条件是：
(a) 空穴的数量等于电子的数量；
(b) 离子缺陷上的电荷是相等的；
(c) 正电荷与负电荷的总数是相等的。

10. 温度的增加将引起布劳沃图的一般变化为：
(a) 向上移动；
(b) 向下移动；
(c) 横向移动。

347

计算和问题

1. 具有轻微非化学计量比的氧化钴的组成为$Co_{0.999}O$。(a) 假设电子补偿发生，请写出该相的缺陷形成方程；(b) 如果电导率是通过跳跃机制产生的，在方程(7.1)中的因子φ的值是多少？

2. 将低平衡氧分压的金属-金属氧化物混合体 A 密封在真空中，并加热到温度T。将高平衡氧分压的金属-金属氧化物混合体 B 作同样处理。如果两个容器相互连接而使气体可以自由交换，那最后出现的固体是什么？

3. 在 1300℃下高纯单晶 CoO 的电导率σ与氧分压有如下表所示的关系。在这种环境下，可以获得关于 CoO 非化学计量方面的什么结论？

电导率/(S・m^{-1})	氧分压/atm
0.490	0.0001
0.759	0.001
1.202	0.01
1.906	0.1
2.884	1

4. 在1000℃下，镍氧化物的电导率与氧分压有如下表所示的关系。在这种环境下，可以获得关于NiO非化学计量方面的什么结论？

电导率/(S・m^{-1})	氧分压/atm
23.44	1.0
20.42	0.355
15.49	0.079
7.94	0.0126
6.61	8.91×10^{-4}
5.75	2.24×10^{-4}
5.01	8.91×10^{-5}

数据改编自 I. Rom, W. Jantscher, and W. Sitte, *Solid State Ionics*, **135**, 731—736 (2006)。

348

5. 在1166 K下二氧化钛(TiO_2)的电导率与氧分压有如下表所示的关系。假设氧空位作为主要缺陷被引入氧化物中，那么这个空位可能是双电荷还是单电荷的？

电导率/(S・m^{-1})	氧分压/atm
1.047	1.0×10^{-2}
5.012	1.58×10^{-6}
7.94	1.0×10^{-7}
15.85	1.58×10^{-9}
39.81	5.01×10^{-12}
83.18	7.94×10^{-14}

数据改编自 J. Novotny, M. Radecka, and M. Rekas, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 927—937(1997)。

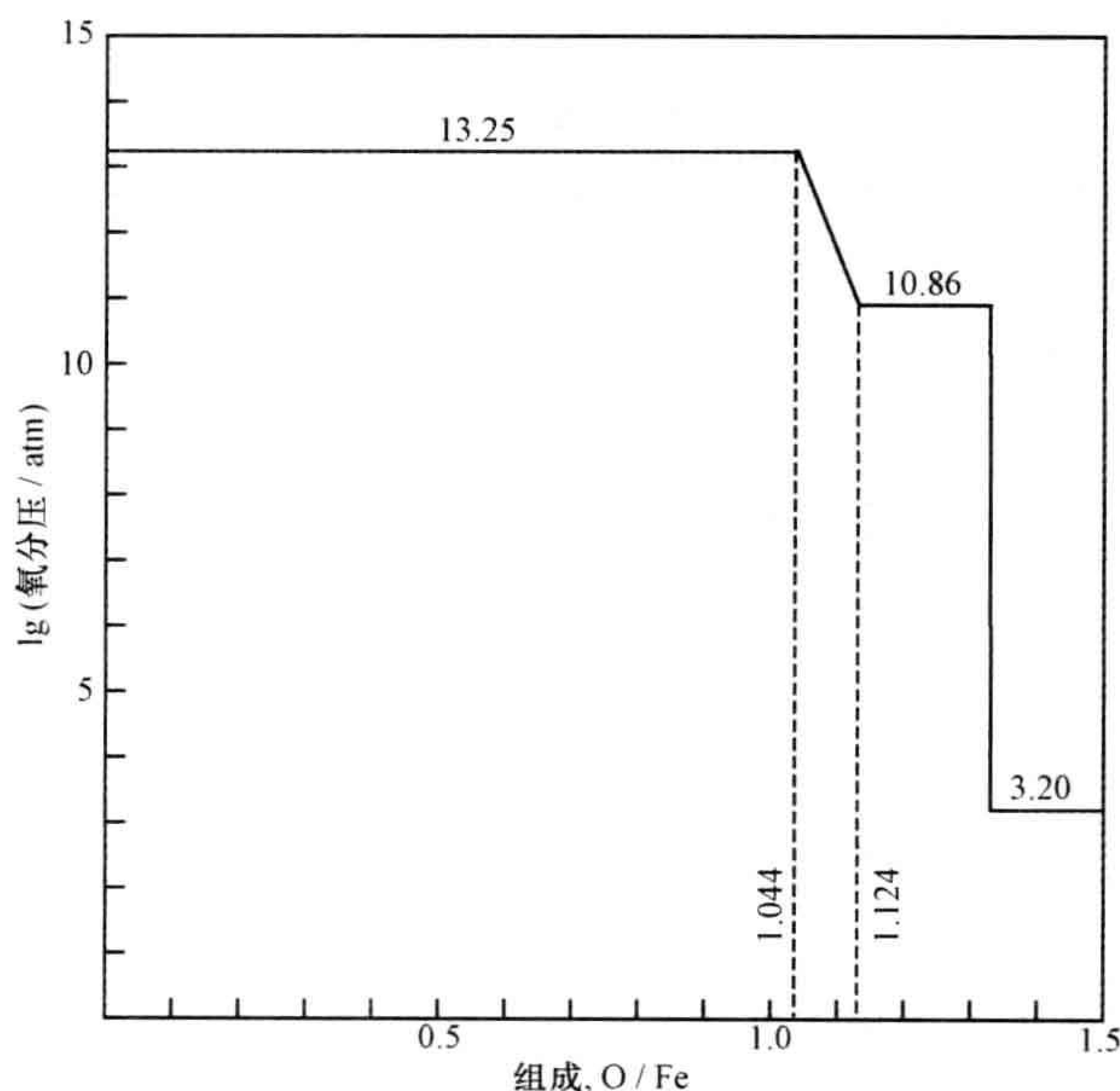
6. 请用第7.7.1节中的信息，画出Cr_2O_3的布劳沃图。在标准状况下，该氧化物为绝缘体，并因此假设主要是Schottky缺陷。

7. 请用第7.7.2节中的信息，获得$Ba_2In_2O_5$的电导率与氧分压的关系。假设(a)在较高氧分压下，氧加入到晶体结构中，而且填充Frenkel平衡产生的空位；以及(b)在低氧分压下，Frenkel平衡产生的间隙氧消失到周围的气氛中。

8. 对于显示 Schottky 平衡的化合物 MX(参见第 7.9.4 节),请写出电子、金属空位和负离子空位的浓度关系的多项式表示。用平衡常数的插值来获得电子缺陷起支配作用下的多项式表示。

9. 层状结构 $Bi_2Sr_2CoO_{6+\delta}$ 的 Seebeck 系数在 250 K 下是 $-33\ \mu V \cdot K^{-1}$。缺陷位于结构中的 CoO_2 平面上。(a) 电导是电子电导还是空穴电导?(b) 在这个相中 Co 离子的离子态是什么?(c) 这个化学物的离子化学式是什么?(d) 其中的 δ 值是什么?[注意,它的结构与 $Bi_2Sr_2CuO_6$ 的极为相似(参见第 8.6 节)。数据来自 Y. Nagao and I. Terasaki, *Phys. Rev.*, **B76**, 144203-1—144203-4(2007)。]

10. 在 1100℃下一系列铁氧化物的平衡氧分压显示在下图中。(a) 其中涉及什么相?(b) 曲线的倾斜部分表示什么?(c) 写出所发生的每种形成反应的方程式。(d) 估算 1100℃下每摩尔产物的反应 Gibbs 自由能的值 ΔG_r。$FeO_{1.084}$ 形成的 ΔG_r 值是 162.5 kJ · mol^{-1}。(e) 在 1100℃下 $FeO_{1.084}$ 与 Fe 的混合平衡分压是多少?[数据来自 K. Kitayama, M. Sakaguchi, Y. Takahara, H. Endo, and H. Ueki, *J. Solid State Chem.*, **177**, 1933—1938 (2004)。] 349



参考文献

G. Brouwer, A General Asymmetric Solution of Reaction Equations Common in Solid State Chemistry, *Philips Res. Rep.*, **9**, 366—376 (1954).

S. Hébert, D. Flahaut, C. Martin, A. Lemonnier, J. Noudem, C. Goupil, A.

Maignan, and J. Hejtmanek, *Prog. Solid State Chem.*, **35**, 457—467 (2007).

扩 展 阅 读

固体与气氛的热力学平衡在许多热力学教科书中都会涉及，如在冶金学和地质学教科书中经常会有很多有用的例子。由于工业重要性，许多金属-氧体系的热力学均已被完善地探讨。关于气固平衡的两个古老但很有用的描述是：

A. Muan, The Effect of Oxygen Pressure on Phase Relations in Oxide Systems, *Am. J. Sci.*, **256**, 171—207 (1958).

T. B. Reed, *Free Energy of Formation of Binary Compounds: An Atlas of Charts for High-Temperature Chemical Calculations*, M. I. T. Press, Cambridge, MA, 1971.

相关讨论的文献如下：

D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2000.

对于缺陷以及缺陷化学物理的扩展和深入的解释如下：

F. Agullo-Lopez, C. R. Catlow, and P. D. Townsend, *Point Defects in Materials*, Academic, New York, 1988.

A. M. Stoneham, *The Theory of Defects in Solids*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1985.

Mott 可变量程 hopping 定律来自：

N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, 1974, p. 35 ff.

下面文献清楚地解释了相规律：

E. G. Ehlers, *The Interpretation of Geological Phase Diagrams*, Freeman San Francisco, 1972.

有关布劳沃相图的原始描述可见：

G. Brouwer, A General Asymmetric Solution of Reaction Equations Common in Solid State Chemistry, *Philips Res. Rept.*, **9**, 366—376(1954).

有关 $Ba_2In_2O_5$ 点缺陷平衡的详细描述见：

G. B. Zhang and D. M. Smyth, *Solid State Ionics*, **82**, 161—172 (1995).

有关 Cr_2O_3 Brouwer 相图的多项式信息见：

P. Karen, *J. Solid State Chem.*, **179**, 3167—3183 (2006).

第8章　非化学计量及非本征导电性

351

✦什么叫施主杂质和受主杂质？

✦负温度系数(NTC)热敏电阻随温度如何变化？

✦什么叫混合型导体？

8.1　杂质原子的影响

上一章中谈到组成的变化对固体电学性质有相当大的影响。然而，大幅度改变相的组成常常是很困难的，另外化学计量范围也常常过窄而无法获得需要的电学性质。传统方法是通过选择异价杂质掺杂来解决这个问题，即用不同表观价态的杂质掺杂到主体材料中。要记住的是，前一章中所有的效应仍然可以应用到本章的材料中。为了方便，才分成了两章来阐述。

根据掺杂后对电学性能的影响，当异价添加物提供了电子和增强了本征 n 型半导体性，通常称其为施主杂质或者施主掺杂物；而当异价添加物提供了可迁移的空穴和增强了 p 型半导体性，通常称其为受主杂质或者受主掺杂物。或者这个过程可以简单地称为电子掺杂和空穴掺杂。以这种方式在晶体中产生电学缺陷的过程可称为价态诱导。用这种技术方式可以极大地改变固体性质。下面给出的例子包括绝缘体的金属化，即金属-绝缘体转变。在一些氧化物中，尤其是具有代表性的铜酸盐，绝缘母相可以转变成超导体。而且，当引入极微量的杂质不会造成其他问题时，往往能精确地控制这些转变。

352

在前一章中，大部分工作是有关氧化物的，并主要讨论图形化表示的问题。目前有关氧化物方面研究的文献很多，且还在快速增加，本章只关注那些具有代表性的结构类型，以解释与缺陷化学有关的一般性原理。然而，尽管进行了大量的研究，对掺杂晶体的缺陷化学与物理的认识仍然不清楚，甚至研究较深入的最简单的氧化物，如锂掺杂氧化镍 $Li_xNi_{1-x}O$，也显示出比以往研究结果更复杂的缺陷结构。

8.2　氧化物中的杂质

8.2.1　施主杂质

施主杂质是具有比主体离子更高价态的杂质离子，如将少量的 Nb_2O_5 掺入到 TiO_2，以至于Nb^{5+}替代Ti^{4+}。施主物种有一个正电荷$Nb_{Ti}^{\cdot}$，在这个例子中，施主物种将引入平衡电子到结构中。含有较高价态的杂质将影响主晶相的化学计量和电荷平衡，这需要一系列的平衡缺陷来补偿。对于施主掺杂，补偿可以通过以下三种方式来实现：

1. 正离子空位；
2. 负离子间隙；
3. 电子。

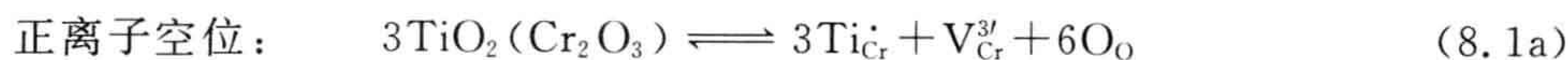
8.2.2　Cr_2O_3 的施主掺杂

二氧化钛掺杂氧化铬(Ⅲ)，Cr_2O_3，可以作为探测还原气体的传感器材料。这种和类似传感器工作的基本原理是气态氧化学吸附在材料的表面上。这个过程将从体相内移除电子，增强体相 p 型半导体性，或者减少体相 n 型半导体性。还原性气体，如 CO，可以去除化学吸附的氧，释放电子到体相结构中，因此 n 型半导体性增加，p 型半导体性减少。为了能正常工作，需要低浓度的体相载流子，以便于弱的吸附影响即可以在电学性质上产生明显的差异。

纯Cr_2O_3 是一种带隙为 3.3 eV 的本征半导体。一般而言，Cr_2O_3 的化学计量变化很小。用 TiO_2 掺杂，Ti^{4+} 离子替代结构中Cr^{3+}的位置。掺杂固体是 n 型，与

353

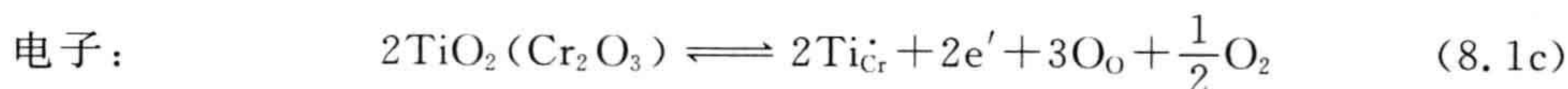
氧分压之间有$-\frac{1}{8}$的关系。三个可选的补偿机制可以写为：



正离子空位：　$3TiO_2(Cr_2O_3) \rightleftharpoons 3Ti_{Cr}^{\cdot} + V_{Cr}^{3'} + 6O_O$　(8.1a)

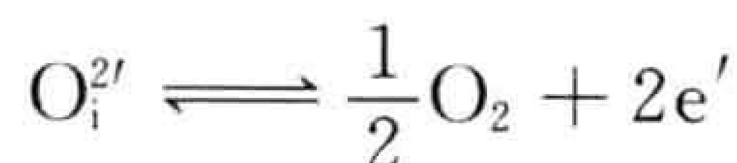


负离子间隙：　$2TiO_2(Cr_2O_3) \rightleftharpoons 2Ti_{Cr}^{\cdot} + 3O_O + O_i^{2'}$　(8.1b)



电子：　$2TiO_2(Cr_2O_3) \rightleftharpoons 2Ti_{Cr}^{\cdot} + 2e' + 3O_O + \frac{1}{2}O_2$　(8.1c)

方程(8.1c)来自于方程(8.1b)，即通过假设失去间隙氧原子到空气中：



$$O_i^{2'} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2e'$$

分压关系式可以很容易地用方程(8.1c)来解释。平衡常数 K 为

$$K = [Ti_{Cr}^{\cdot}]^2[e']^2[O_O]^3 p_{O_2}^{1/2}$$

引入一个置换式正离子导致一个电子的产生：

$$[Ti_{Cr}^{\cdot}] = [e']$$

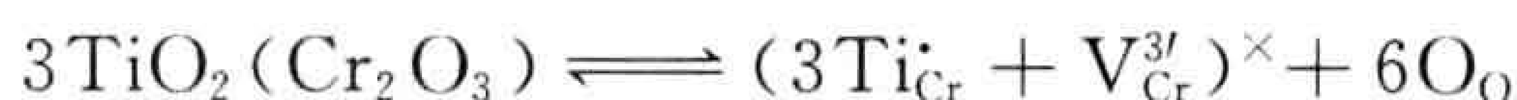
并含有$[O_O]$项，获得新的常数 K_1，

$$K_1 = [e']^4 p_{O_2}^{1/2}$$

$$[e']^4 = K_1 p_{O_2}^{-1/2}$$

$$\sigma \propto [e'] \propto p_{O_2}^{-1/8}$$

然而，密度测量表明形成了铬空位，原子模拟指出空位集中在 Ti 替代位置周围，形成中性体：



$$3TiO_2(Cr_2O_3) \rightleftharpoons (3Ti_{Cr}^{\cdot} + V_{Cr}^{3'})^{\times} + 6O_O$$

这表明其缺陷结构是复杂的，可以随掺杂浓度的变化而变化。目前仍然需要进一步研究这些简单固体的缺陷结构。

8.2.3　受主掺杂

受主杂质是具有比主体离子更低价态的杂质离子，如少量的Al_2O_3 掺入TiO_2，以至于Al^{3+}替代Ti^{4+}。受主物种带有效负电荷，Al_{Ti}'。受主物种将引入平衡空穴到结构中。含有较低价态杂质将影响主体晶相的化学计量和电荷平衡，这需要一系列的平衡缺陷来补偿。对于受主掺杂，补偿可以通过以下三种方式来实现： **354**

1. 正离子间隙；
2. 负离子空位；
3. 空穴。

8.2.4　NiO 的受主掺杂

锂掺杂氧化镍是一个很好的受主掺杂例子。该体系已经得到了广泛研究，如同 TiO_2掺杂 Cr_2O_3 一样，但仍然对材料的许多真正的缺陷结构认识不清。前面已经谈到过 NiO 中非化学计量特性(参见第 1.11.4 和 7.2.2 节)。尽管纯氧化物的电学性质受成分变化的影响很大，但是可以调控的变化仍然太小而不能应用于器件上。化学计量变化上的限制可以通过异价态受主掺杂来克服，常常是掺杂氧化锂 Li_2O。这个过程的实现是将无色的 Li_2O 和绿色的 NiO 一起在高温下加热。得到的复合物在颜色上是黑色的，化学式可表示为 $Li_xNi_{1-x}O$。同时电导率随其杂质浓度和氧分压的变化，可以从10^{-14}改变到10^{-1} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$。该材料是 p 型半导体，显示很高的(类似金属性)电导率，这仍然是研究的热点。电导率与温度相关，锂掺杂氧化镍和相关材料广泛应用到热敏电阻和温度传感器中(参见第 8.3 节)。

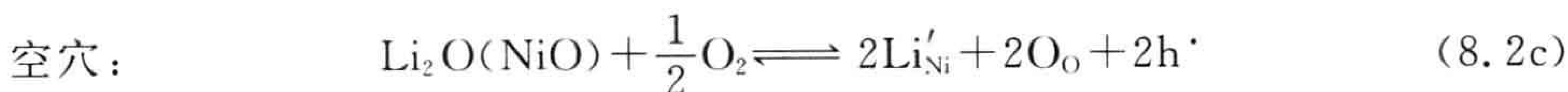
假设材料是离子性的，该离子含有正常电荷，即Li^+、Ni^{2+}、O^{2+}。受主掺杂的三个补偿可能机制是：



正离子间隙：　$Li_2O(NiO) \rightleftharpoons Li_{Ni}' + Li_i^{\cdot} + O_O$　(8.2a)

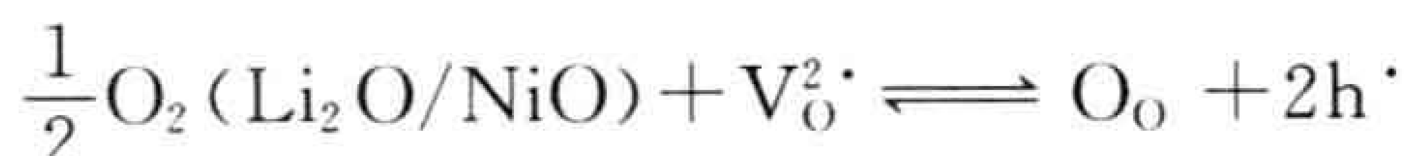


负离子空位：　$Li_2O(NiO) \rightleftharpoons 2Li'_{Ni} + V_O^{2\cdot} + O_O$　　(8.2b)



空穴：　$Li_2O(NiO) + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons 2Li'_{Ni} + 2O_O + 2h^{\cdot}$　　(8.2c)

假设与气态氧反应使负离子空位被填充，方程(8.2c)是来自于方程(8.2b)：



$$\frac{1}{2}O_2(Li_2O/NiO) + V_O^{2\cdot} \rightleftharpoons O_O + 2h^{\cdot}$$

预期的电导率的变化很容易由方程(8.2c)导出：

$$K = \frac{[Li'_{Ni}]^2[O_O]^2[h^{\cdot}]^2}{p_{O_2}^{1/2}}$$

355　引入一个Li^+离子导致一个空穴的产生，因此

$$[Li'_{Ni}] = [h^{\cdot}]$$

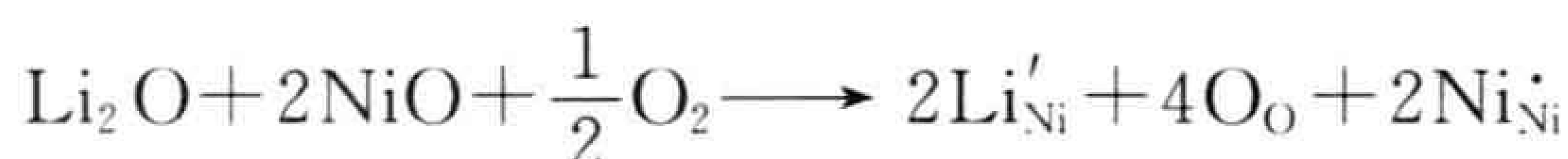
引入一定的氧离子$[O_O]$浓度，获得新的平衡常数K_1，可以写为

$$K_1 = \frac{[h^{\cdot}]^4}{p_{O_2}^{1/2}}$$

$$[h^{\cdot}]^4 = K_1 p_{O_2}^{1/2}$$

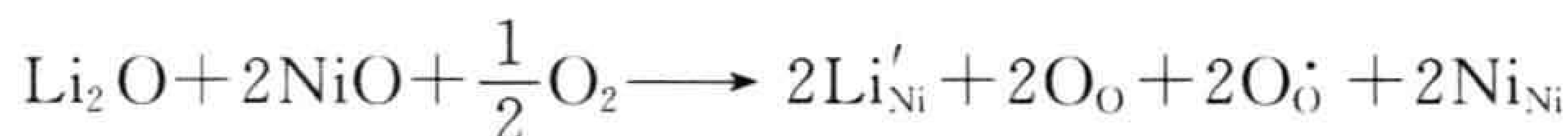
$$\sigma \propto [h^{\cdot}] \propto p_{O_2}^{1/8}$$

尽管锂掺杂氧化镍的缺陷化学已经被大量研究，但是缺陷结构的真实性质仍然不能确定。多年来，空穴被认为是局域在Ni^{2+}离子上，形成Ni^{3+}，写为$Ni_{Ni}^{\cdot}$：



$$Li_2O + 2NiO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Li'_{Ni} + 4O_O + 2Ni_{Ni}^{\cdot}$$

因此，每个在Ni^{2+}位置上的Li^+导致其他地方Ni^{3+}离子的形成。然而，越来越多的研究表明，空穴更可能是被捕获在氧离子上，因此



$$Li_2O + 2NiO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Li'_{Ni} + 2O_O + 2O_O^{\cdot} + 2Ni_{Ni}$$

这里$O_O^{\cdot}$表示一个氧离子承载有单个负电荷O^-。相似地，关于电导的发生是否通过真正的跳跃机制或者通过能带仍然存在争论。

8.3　负温度系数(NTC)热敏电阻

掺杂的过渡金属氧化物，如Li_2O掺杂NiO，TiO_2掺杂Fe_2O_3和NiO掺杂Mn_3O_4，其电阻一般随温度按指数次方减少(图8.1a)。这表明，这些材料是适合温度测量和作为温敏材料的。[注意在这里电阻变化是连续的，而不像PTC热敏电阻中，电阻变化发生在一个很窄的温度范围内(参见第3.14.4节)]。由过渡金属氧化物小片构成的热敏电阻器件具有微型和结实的特点(图8.1b)，且有一个快速的响应时间。这些特征使热敏电阻成为电子设备中理想的组成部分，可应用于从

宇宙飞船到居民用的烤炉。

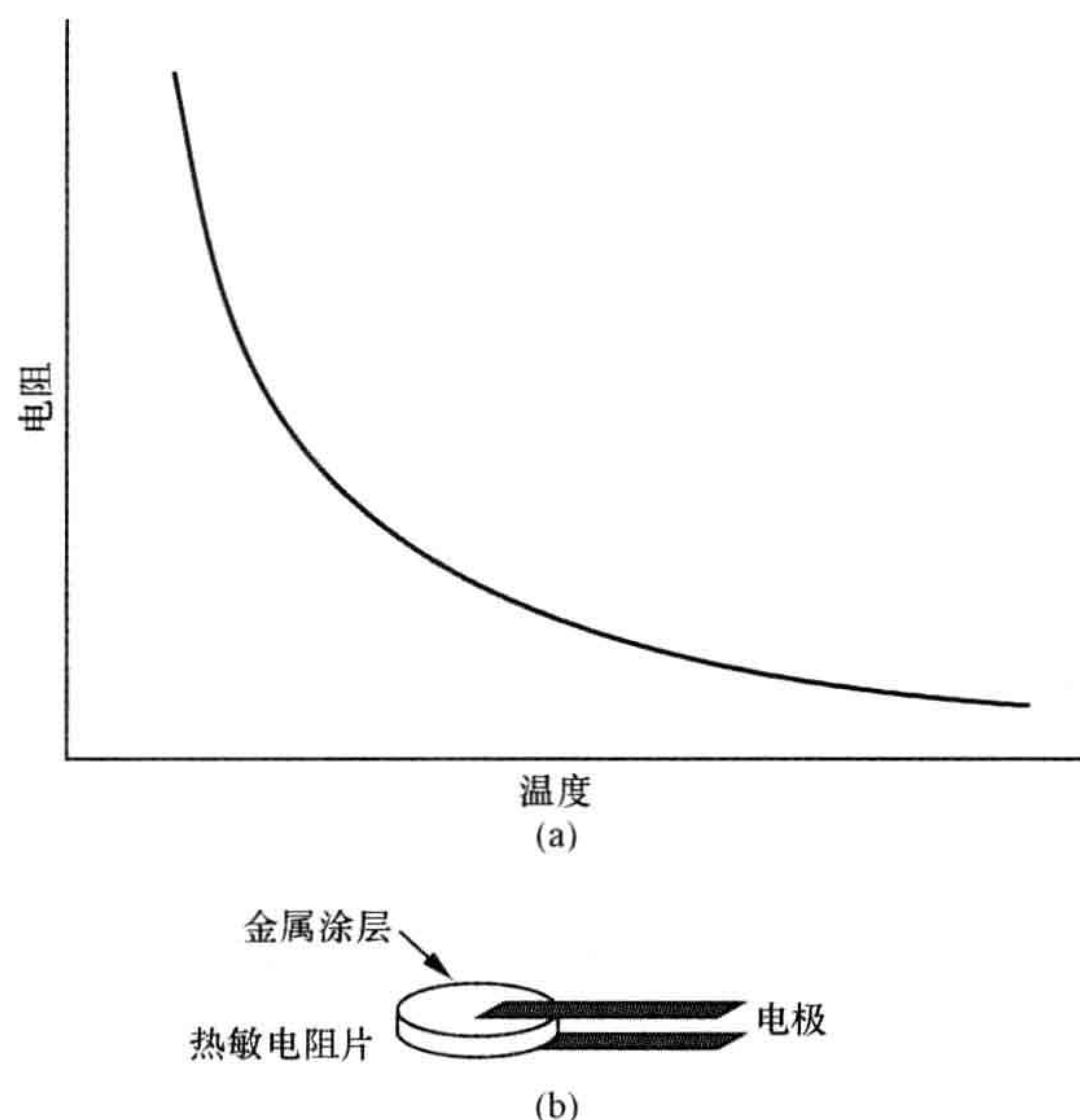
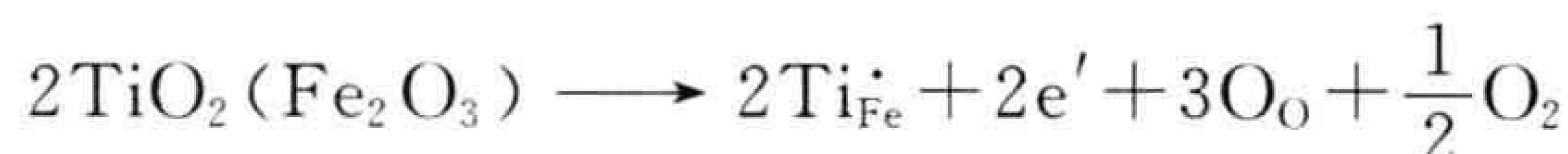


图 8.1
(a) 掺杂的过渡金属氧化物电阻与温度的关系；(b) 氧化物热敏电阻片示意图。

可迁移电荷载流子产生的机制可以按前两节的描述，施主掺杂将产生 n 型热敏电阻。类似前面的TiO_2 掺杂Cr_2O_3，TiO_2 掺杂Fe_2O_3 也可以作为一个例子。最可能的机制是电子的形成，与方程(8.1)比较： 356



$$2TiO_2(Fe_2O_3) \longrightarrow 2Ti_{Fe}^{\cdot} + 2e' + 3O_O + \frac{1}{2}O_2$$

或



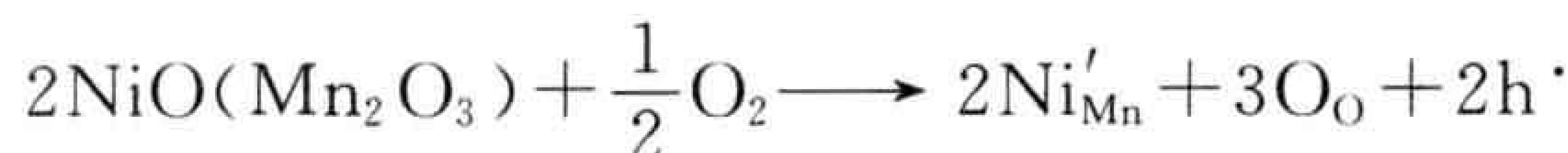
$$2TiO_2(Fe_2O_3) \longrightarrow 2Ti_{Fe}^{\cdot} + 2Fe_{Fe}' + 3O_O + \frac{1}{2}O_2$$

这里 Fe_{Fe}'等价于Fe^{2+} 离子。每添加一个Ti^{4+} 导致一个平衡的Fe^{2+} 离子的形成，以至于掺杂相的化学式为$Fe^{3+}_{2-2x}Fe^{2+}_{x}Ti^{4+}_{x}O_3$。

受主掺杂，如 Li_2O 掺杂 NiO，产生 p 型热敏电阻。NiO 掺杂Mn_3O_4 也将出现这种情况，但情况稍微复杂些。该氧化物有畸变的尖晶石型结构(参见补充材料 S1)，Mn^{2+} 占据晶体中四面体位置，Mn^{3+} 占据晶体中八面体位置，给出的化学式是$Mn^{2+}[Mn^{3+}]_2O_4$，其中方括号中的离子位于八面体位置。掺杂的Ni^{2+} 离子更优先占据八面体位置。因为在这个反应中四面体位置和Mn^{2+} 离子并没有参与，尖晶石结构可以写为 $MnO \cdot Mn_2O_3$。忽略其中 MnO 部分，因此，根据 NiO 掺杂到Mn_2O_3 中，就可以写出缺陷化学方程。该缺陷方程等价于受主掺杂到Mn_2O_3 中： 357



$$2NiO(Mn_2O_3) \longrightarrow 2Ni'_{Mn} + 2O_O + V_O^{2\cdot}$$

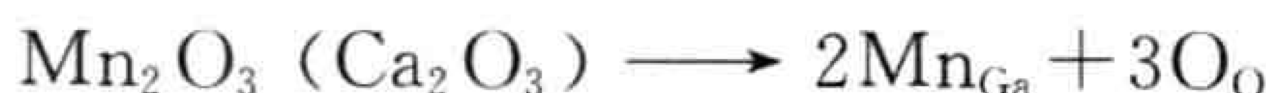


$$2NiO(Mn_2O_3) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Ni'_{Mn} + 3O_O + 2h^{\cdot}$$

空穴被认为局域在Mn^{3+}，形成Mn^{4+}，掺杂的氧化物为 p 型半导体，其化学式写为$Mn^{2+}[Mn^{3+}_{2-x}Mn^{4+}_x\ Ni^{2+}_x]O_4$。

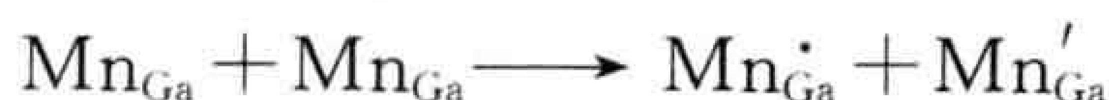
既不是施主也不是受主的中性杂质替代，也能导致 NTC 热敏电阻性质的重要改变。例如，在尖晶石型结构$MgGa_2O_4$中的Ga^{3+}被Mn^{3+}替代，并没有出现明显的施主和受主行为。在$MgGa_{2-x}Mn_xO_4$体系中，电导率将从 $x=0$ 的母相绝缘性（电导率大约为$10^{-9}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$）变为组成接近于 $x=1$ 化合物$MgGaMnO_4$的导电性，其电导率大约等于锗的电导率（$10^{-1}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$）。电阻随温度升高迅速减小，该化合物显示了典型的 NTC 行为。

该系列的母相被认为是$MgGa_2O_4$和$MgMn_2O_4$，两者都是混合型尖晶石型结构，为方便起见，可以把它们看成正尖晶石型结构。Mn^{3+}替代Ga^{3+}仅仅出现在结构中的八面体位置。忽略 MgO 组分，替代反应可以写为



$$Mn_2O_3\ (Ca_2O_3) \longrightarrow 2Mn_{Ga} + 3O_O$$

导电性出现的原因是电子在一对Mn^{3+}离子之间跳跃。这等价于歧化反应：



$$Mn_{Ga} + Mn_{Ga} \longrightarrow Mn^{\cdot}_{Ga} + Mn'_{Ga}$$

或者以离子形式表示：



$$Mn^{3+} + Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$$

在混合型尖晶石型结构中，电子在四面体和八面体Mn^{3+}离子之间的转移受到阻碍。因为正离子分布对温度敏感，NTC 材料的制备必须优化八面体位置 Mn 的数量。

尽管这些材料经常被很好地描述为跳跃型半导体，其迁移率与释放带电载流子所需要的能量成指数关系，但是在器件中导电机制往往非常复杂。对于应用来说，机制往往被忽略，更重要的是经验关系式。因此，热敏电阻 R 经常被写为

358

$$R_T = R_{T_0}\exp\left[\frac{\beta(T_0 - T)}{T_0 T}\right]$$

式中，R_T 是在热力学温度 T(K)时的电阻；β 是热敏电阻常数；R_{T_0} 是特殊参考温度 T_0(K)时的电阻。热敏电阻常数 β 由下式给出：

$$\beta = \frac{E_a}{k}$$

式中，E_a 是与电子运动有关的活化能，通常被认为电子采取跳跃机制；k 是 Boltzmann 常数。热敏电阻也经常通过电阻的温度系数 α 来表征，它是电阻随温度变化的百分数。参数 β 一般位于 2000～6000 范围内，器件 α 值的数量级为 $4\%\ K^{-1}$。

8.4　掺杂体系的布劳沃图

8.4.1　构建

布劳沃图描绘了固体中缺陷浓度与材料中各组分分压之间的函数关系，是一种方便地表示电学性质的方式(参见第 7.6～7.9 节)。它们很容易延伸到讨论施主和受主掺杂效应。

了解纯材料的缺陷平衡及其平衡常数也适用于掺杂材料是非常重要的。需要的唯一额外信息是材料固有性质及掺杂浓度。为了说明掺杂布劳沃图的构建，将给出一个类似于第 7 章中的例子，即包括组成为 MX 的非化学计量相，名义上含有 M^{2+} 和 X^{2-} 离子，以及组成为$MX_{1.0}$的化学计量相。在这个例子中，假设有关的缺陷形成方程与第 7 章中给出的相同：

1. Schottky 缺陷的产生和减少：



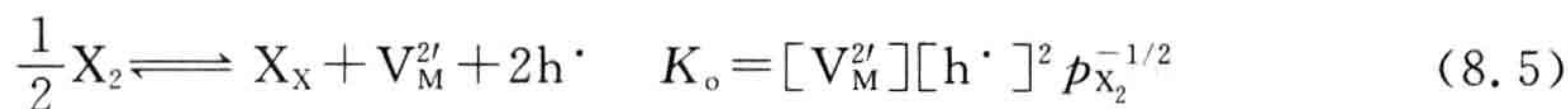
$$\text{null} \rightleftharpoons V_M^{2'} + V_X^{2\cdot} \quad K_S = [V_M^{2'}][V_X^{2\cdot}] \tag{8.3}$$

2. 电子缺陷的产生和减少：



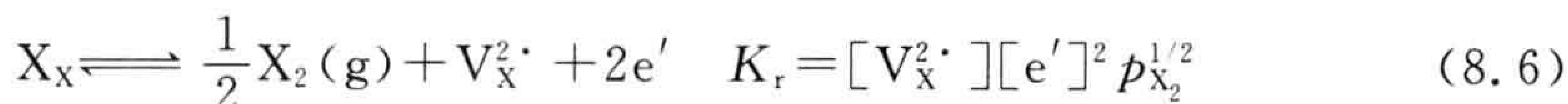
$$\text{null} \rightleftharpoons e' + h^{\cdot} \quad K_e = [e'][h^{\cdot}] \tag{8.4}$$

3. 氧化：



$$\frac{1}{2}X_2 \rightleftharpoons X_X + V_M^{2'} + 2h^{\cdot} \quad K_o = [V_M^{2'}][h^{\cdot}]^2 p_{X_2}^{-1/2} \tag{8.5}$$

4. 还原：



$$X_X \rightleftharpoons \frac{1}{2}X_2(g) + V_X^{2\cdot} + 2e' \quad K_r = [V_X^{2\cdot}][e']^2 p_{X_2}^{1/2} \tag{8.6}$$

然而，无论是施主还是受主的添加都将打乱电荷的平衡，因此，这些必须包含在电中性方程中。考虑一个三价离子 D^{3+} 的施主掺杂(归因于与 D_2X_3 反应，产生 $D_M^{\cdot}$ 缺陷)，再一次假设 Frenkel 缺陷并不重要。原始的电中性方程(7.12)为

$$2[V_M^{2'}] + [e'] = 2[V_X^{2\cdot}] + [h^{\cdot}]$$

现在变为：

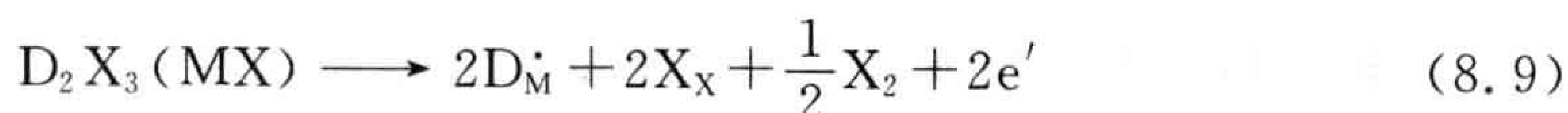
$$2[V_M^{2'}] + [e'] = 2[V_X^{2\cdot}] + [h^{\cdot}] + [D_M^{\cdot}] \tag{8.7}$$

施主缺陷可以通过正离子空位或者电子来补偿(参见第 8.2.1 节)。也就是，施主添加到方程(8.7)的右边，要求空位数量增加：



$$D_2X_3(MX) \longrightarrow 2D_M^{\cdot} + 3X_X + V_X^{2'} \tag{8.8}$$

或者电子数量增加：



$$D_2X_3(MX) \longrightarrow 2D_M^{\cdot} + 2X_X + \frac{1}{2}X_2 + 2e' \tag{8.9}$$

一般而言，与各种平衡常数相关的特定分压区域，这些可选情况中只有一个是可能的。

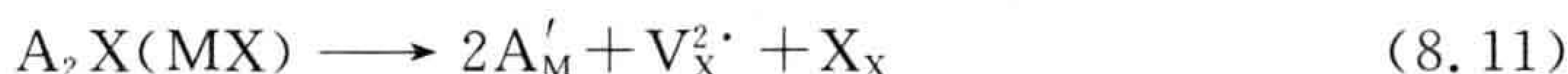
在受主掺杂情况中，电中性方程也有相似变化。考虑一个单价离子 A^+ 的受主掺杂（归因于与 A_2X 反应，产生 A_M' 缺陷），再一次假设 Frenkel 缺陷并不重要。原始的电中性方程(7.12)为

$$2[V_M^{2\prime}]+[e']=2[V_X^{2\cdot}]+[h^\cdot]$$

现在成为

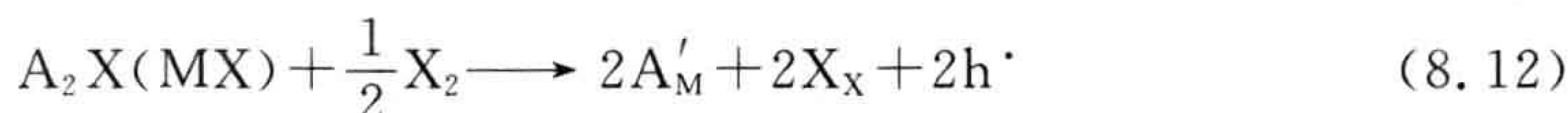
$$2[V_M^{2\prime}]+[e']+[A_M']=2[V_X^{2\cdot}]+[h^\cdot] \tag{8.10}$$

受主缺陷能通过负离子空位或者空穴来补偿（参见第 8.2.3 节）。也就是，受主添加到方程(8.10)的左边，要求负离子空位数量增加：



$$A_2X(MX) \longrightarrow 2A_M'+V_X^{2\cdot}+X_X \tag{8.11}$$

360　或者空穴数量增加：



$$A_2X(MX)+\frac{1}{2}X_2 \longrightarrow 2A_M'+2X_X+2h^\cdot \tag{8.12}$$

如同施主掺杂的情况，与各种平衡常数相关的特定分压区域，这些可选情况中只有一个是可能的。

四个方程[式(8.3)～(8.6)]可以采用化学和物理的直觉进行简化，同时对电中性方程(8.7)和(8.10)进行适当的近似处理。这样，便于构建与前一章中给出的情形相似的布劳沃图。然而，目前描述这些平衡的最简单方式是多项式。这是因为掺杂体系的多项式是在未掺杂体系的多项式上简单地增加一个额外项来考虑施主或者受主产生的影响。例如，下面过程描述在第 7.9 节中，根据施主的电中性方程(8.9)，施主掺杂的多项式近似为

$$2K_oK_e^2p_{X_2}+K_e^3[h^\cdot]p_{X_2}^{1/2}-2K_r[h^\cdot]^4-K_e^2[h^\cdot]^3p_{X_2}^{1/2}-K_e^2D_M[h^\cdot]^2p_{X_2}^{1/2}=0 \tag{8.13}$$

式中，D_M 代表在金属位置上施主原子的浓度（单位有效电荷）。这能够与几乎相同的方程(7.35)进行比较。同样地，受主掺杂的多项式近似来自于受主电中性方程(8.10)，为

$$2K_oK_e^2p_{X_2}+K_e^3[h^\cdot]p_{X_2}^{1/2}+K_e^2A_M[h^\cdot]^2p_{X_2}^{1/2}-2K_r[h^\cdot]^4-K_e^2[h^\cdot]^3p_{X_2}^{1/2}=0 \tag{8.14}$$

式中，A_M 代表在金属位置上受主原子的浓度（有效电荷）。

代入平衡常数能够得出$[h^\cdot]$与分压 p_{X_2} 之间的函数关系的方程，反过来，可以得出其他缺陷浓度与分压 p_{X_2} 之间的函数关系（参见第 7.10.2 节）。MX 的施主和受主掺杂（其中电子缺陷主宰了 Schottky 平衡）的布劳沃图（图 8.2a 和 c）能够与未掺杂材料情形（参见图 7.11）进行比较，这里重画在图 8.2b 中。

平衡常数数值变化或者掺杂程度变化的影响很容易被发现，因为涉及的多项式几乎没有变化。

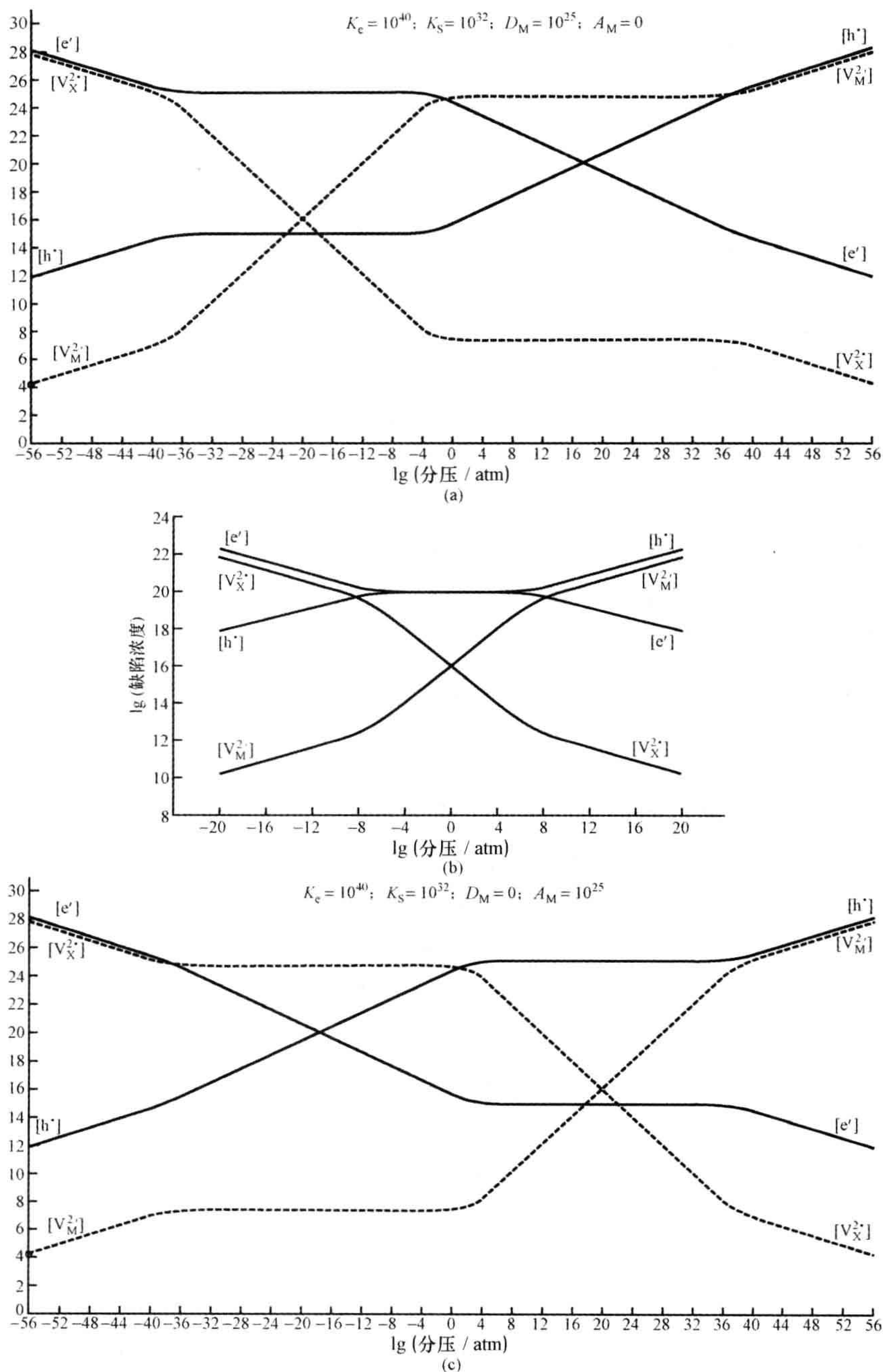


图 8.2 在 MX 中，缺陷浓度与分压关系的计算多项式图，

(电子缺陷为主)$K_S = 10^{32}$ 缺陷 · m^{-3}，$K_e = 10^{40}$ 缺陷 · m^{-3}

(a) 施主原子掺杂浓度 10^{25} m^{-3}；(b) 未掺杂；(c) 受主原子掺杂浓度 10^{25} m^{-3}

8.4.2　一般趋势：MX

在一定浓度范围和平衡常数下相图的构建可以获得许多一般性结论。

361　1. $K_e > K_S$

在未掺杂材料中，发现有一个平台处于布劳沃图的中间部分，该区域的主要缺陷[e′]和[h˙]在浓度上相等。固体处于电中性的点，即[e′]=[h˙]，与固体化学计量点，即[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]发生在相同分压下。

在受主掺杂材料中，当掺杂浓度低于本征缺陷时(小于上面样品中10^{20}缺陷·m^{-3})，布劳沃图实质上是不变的。当受主浓度超过这个量时，[e′]=[h˙]的平台延长，在[h˙]>[e′]时平台分为上下两个分支。分支的分离距离随掺杂数量的增加而增加。受主被平台的上支组分，空穴，来补偿。固体的电中性点，即[e′]=[h˙]，向较低压力侧移动。而固体的化学计量点，即[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]，向较高压力侧移动。电中性和化学计量组成不再于同一个X分压下出现。然而，在[e′]=[h˙]和[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]位置的值与未掺杂的固体是相同的，因为这些位置是由平衡常数K_e和K_S决定的，在掺杂情况下它们并不发生改变。

362

在施主掺杂材料中，类似的考虑也适用。当掺杂浓度低于本征缺陷时(小于上面样品中10^{20}缺陷·m^{-3})，布劳沃图实质上是不变的。当施主浓度超过这个量时，[e′]=[h˙]的平台延长，在[e′]>[h˙]时，平台分为上下两个分支组分。分支组分的分离距离随掺杂数量的增加而增加。施主被平台的上支，电子，来补偿。固体的电中性的点，即[e′]=[h˙]，向较高压力侧移动。而固体的化学计量点，即[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]，向较低压力侧移动。电中性和化学计量组成不再于同一个X分压下出现。然而，在[e′]=[h˙]和[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]位置的值与未掺杂的固体是相同的。这些位置是由平衡常数K_e和K_S决定的，在掺杂情况下它们并不发生改变。

2. $K_S > K_e$

在未掺杂的材料中，在布劳沃图的中间区域可以看到一个平台，在这里，主要的缺陷[$V_M^{2\prime}$]和[$V_X^{2\cdot}$]在浓度上相等。固体为电中性的点，即[e′]=[h˙]，与固体化学计量点，即[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]发生在相同的分压下。

363

在受主掺杂材料中，当掺杂浓度低于本征缺陷，即小于上面样品中10^{20}缺陷·m^{-3}，布劳沃图实质上是不变的。当受主浓度超过这个量时，[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]的平台延长，在[$V_X^{2\cdot}$]>[$V_M^{2\prime}$]时，平台分为上下两个分支。分支的分离距离随掺杂量的增加而增加。受主被平台的上支组分，负离子空位，来补偿。固体的电中性点，即[e′]=[h˙]，向较低压力侧移动。而固体的化学计量点，即[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]，向较高压力侧移动。电中性和化学计量组成不再于同一个X分压下出现。然而，在[e′]=[h˙]和[$V_M^{2\prime}$]=[$V_X^{2\cdot}$]位置的值与未掺杂的固体是相同的。这些位置是由平衡

常数 K_e 和 K_S 决定的，在掺杂情况下它们并不发生改变。

在施主掺杂材料中，类似的考虑也适用。当掺杂浓度低于本征缺陷，即小于上面样品中10^{20}缺陷·m^{-3}时，布劳沃图实质上是不变的。当施主浓度超过这个量时，$[V_M^{2\prime}]=[V_X^{2\cdot}]$的平台延长，在$[V_M^{2\prime}]>[V_X^{2\cdot}]$时平台分为上下两个分支。分支的分离距离随掺杂量的增加而增加。施主被平台的上支，正离子空位，来补偿。固体的电中性点，即$[e']=[h^\cdot]$，向较高压力侧移动。而固体的化学计量点，即$[V_M^{2\prime}]=[V_X^{2\cdot}]$，向较低压力侧移动。电中性和化学计量组成不再于同一个X分压下出现。然而，在$[e']=[h^\cdot]$和$[V_M^{2\prime}]=[V_X^{2\cdot}]$位置的值与未掺杂的固体是相同的。这些位置是由平衡常数 K_e 和 K_S 决定的，在掺杂情况下它们并不发生改变。

8.5　金属和绝缘体

掺杂可以对晶体的电学性质有非常大的影响。在这一节中，列举三个从绝缘性到金属性转变的例子。

8.5.1　对 La_2CuO_4 的受主掺杂

化合物 La_2CuO_4 具有一个轻微畸变的 K_2NiF_4 结构（参见图 4.5 和 4.28a），是由一个八面体厚度钙钛矿的板条组成。（注意，在超导体文献中，这个结构经常被称为 T 或者 T/O 结构。）该化学计量的氧化物为绝缘体。然而，受主掺杂可导致其导电性发生显著的改变，出现金属性和超导态。这将使铜从正常价态 Cu^{2+} 改变到其他价态。

La_2CuO_4 的受主掺杂可以通过用相似大小的二价离子替代 La^{3+} 离子，典型的是碱土金属离子，如 Ca^{2+}、Sr^{2+} 或者 Ba^{2+}。在这个过程中，氧含量发生微小的变化，在后面的讨论中可忽略。　364

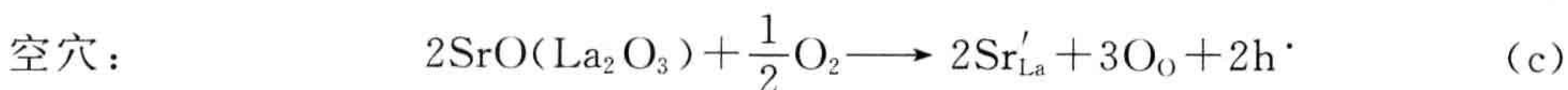
替代以后，电中性能够以上面说明的三种方式，即正离子间隙、负离子空位或者空穴中的一种来保持。用Sr^{2+}离子替代部分的La^{3+}，能够单独写在La_2O_3中（参见第 1.11.7 节）：



正离子间隙：　$3SrO(La_2O_3) \longrightarrow 2Sr_{La}' + 3O_O + Sr_i^{2\cdot}$　(a)

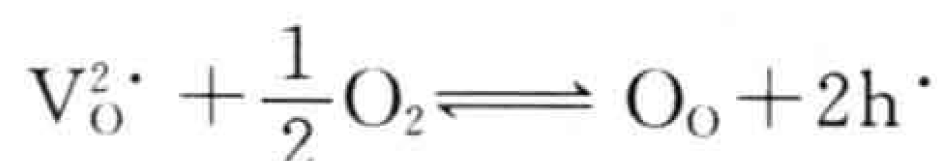


负离子空位：　$2SrO(La_2O_3) \longrightarrow 2Sr_{La}' + 2O_O + V_O^{2\cdot}$　(b)



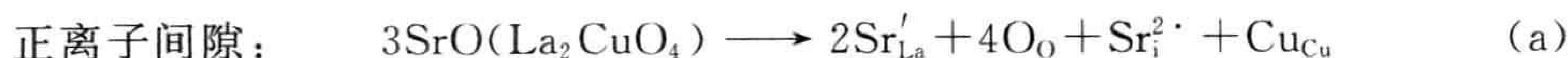
空穴：　$2SrO(La_2O_3) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Sr_{La}' + 3O_O + 2h^\cdot$　(c)

最后一个方程等价于用气态氧填充负离子空位：

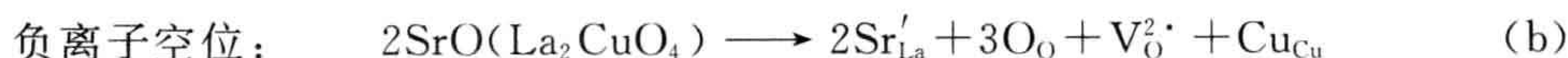


$$V_O^{2\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O_O + 2h^\cdot$$

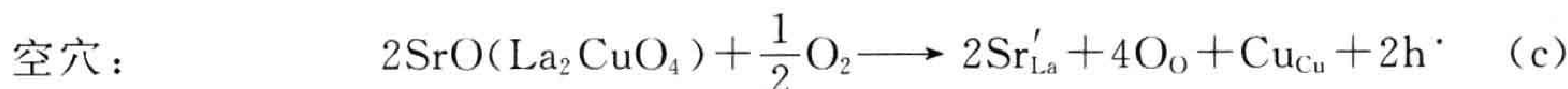
将CuO组分一并考虑，则有



正离子间隙：　$3SrO(La_2CuO_4) \longrightarrow 2Sr'_{La} + 4O_O + Sr_i^{2\cdot} + Cu_{Cu}$　　(a)



负离子空位：　$2SrO(La_2CuO_4) \longrightarrow 2Sr'_{La} + 3O_O + V_O^{2\cdot} + Cu_{Cu}$　　(b)



空穴：　$2SrO(La_2CuO_4) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Sr'_{La} + 4O_O + Cu_{Cu} + 2h^{\cdot}$　　(c)

出现在受主掺杂中的缺陷结构是杂质浓度的函数。在低浓度下，空穴的产生更可能是方程(c)。一个受主离子的引入会在结构中产生一个空穴。在超导方面，认为它们是在迁移到CuO片层之前，在LaO层中产生。尽管有证据显示空穴也可能位于O^{2-}上而产生了O^-，但是在CuO层中，一般认为空穴是位于部分的Cu^{2+}离子上而形成Cu^{3+}缺陷。当空穴的浓度达到0.05空穴/Cu^{2+}，绝缘性的La_2CuO_4变成为半导体。随着每个Sr^{2-}杂质离子产生一个空穴，其组成大致为$La_{1.95}Sr_{0.05}Cu^{2+}_{0.95}Cu^{3+}_{0.05}O_4$。继续掺杂导致转变继续发生，当空穴浓度达到0.1空穴/Cu^{2+}，即组成为$La_{1.9}Sr_{0.1}Cu^{2+}_{0.9}Cu^{3+}_{0.1}O_4$时，固体显示超导性。进一步掺杂导致该相转变为金属导体。具有最高超导转变温度37 K的材料的组成为$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$，它是一个“空穴”超导体。当掺杂增加到这一含量，补偿机制将从生成空穴转变为生成空位——方程(b)。每两个Sr^{2+}掺杂离子产生一个氧空位，得到化学式为$La_{2-x}Sr_xCu^{2+}O_{4-x/2}$。此时不会再产生空穴，失去超导性。在高氧分压下制备可产生相反的趋势，以及在较高掺杂浓度下能够制备无空位材料。在这些条件下，当Sr^{2+}的浓度达到大约0.32时，尽管材料保持金属性，但是失去了超导性。

365

尽管材料的超导态引起了广泛的关注，但是其金属态也是十分有意义的。例如，金属态试样正应用于固体氧化物燃料电池的阴极材料的研究(参见第6.10节)。

8.5.2　对Nd_2CuO_4的施主掺杂

Nd_2CuO_4的结构与La_2CuO_4的非常相似，主要差异在于氧原子的位置，而在这两个结构中正离子几乎处于等同的位置上(图8.3)。然而，在Nd_2CuO_4中，Nd^{3+}离子位于氧立方体的中心，因此结构中该区域与萤石型板条非常相似。这个结构可以描述为钙钛矿和萤石的共生结构。Cu原子位于萤石型板条之间而不是八面体之间的正方形配位中心，如同La_2CuO_4。(注意，在超导体文献中，该结构常被称为T′结构。)

La_2CuO_4和Nd_2CuO_4在结构和化学上的相似性表明，Nd_2CuO_4在受主(空穴)掺杂后应该变为金属性的。经证实这种情况并没有发生，当Nd^{3+}被Ca^{2+}、Sr^{2+}或者Ba^{2+}替代，该相中的空穴超导性并不会出现。然而，当用较高价的正离子Ce^{4+}替代镧系元素，借由施主掺杂，例如形成$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$，却能使Nd_2CuO_4具有金属

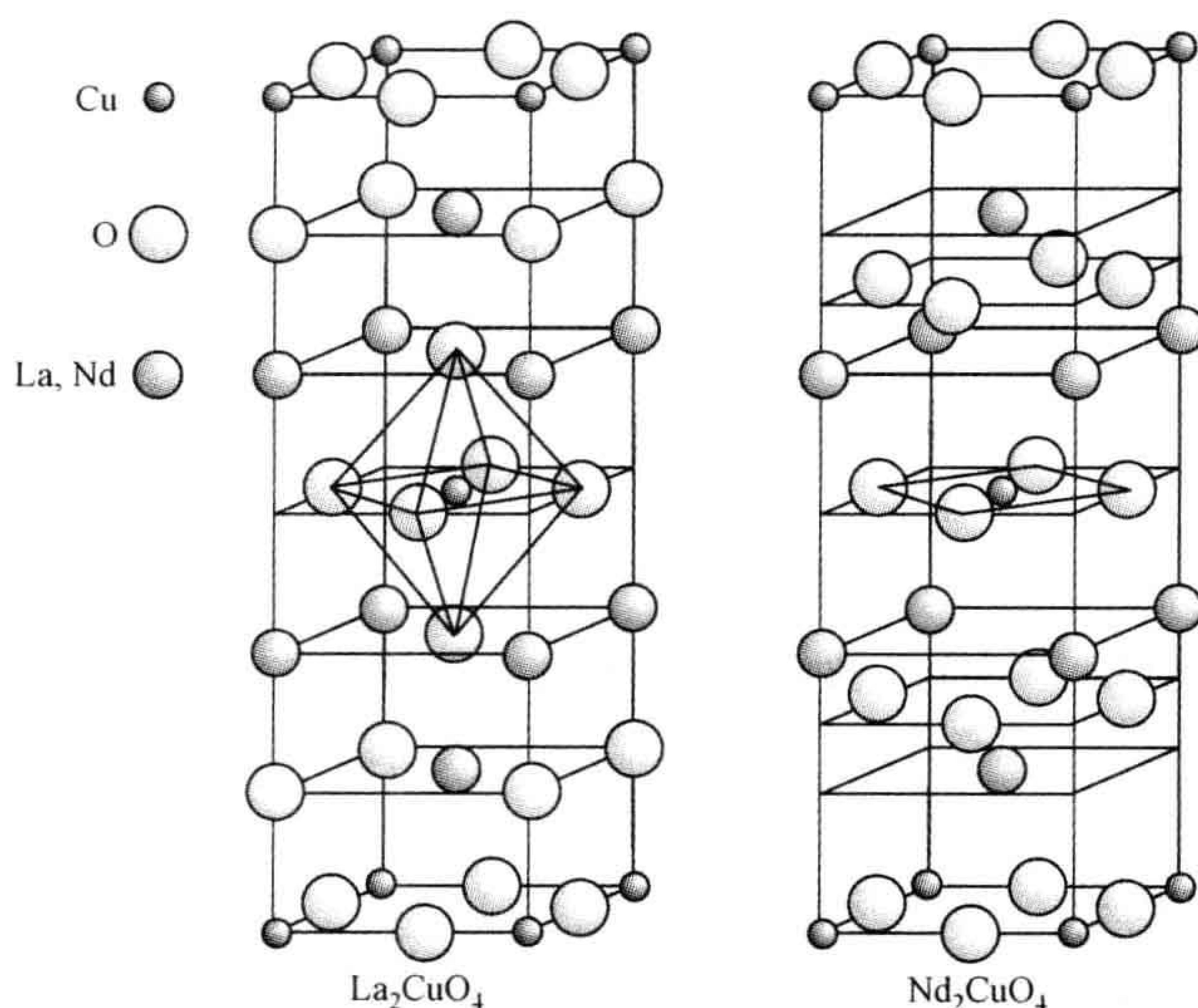
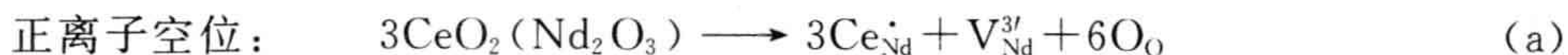


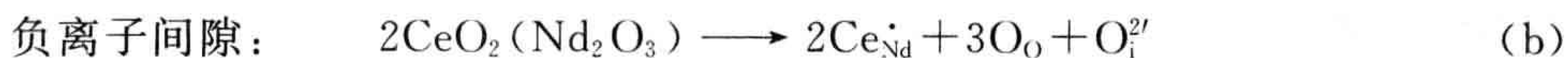
图 8.3 理想化 La_2CuO_4 和 Nd_2CuO_4 结构的晶胞比较

性和超导性。与La_2CuO_4 体系一样，通常掺杂伴随着氧含量微小的变化，在目前的讨论中可忽略。

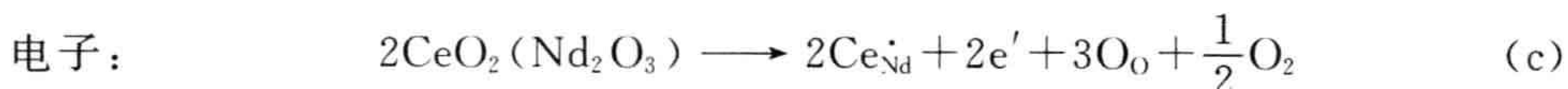
用上面相同的方式，可以将Nd_2CuO_4 写为Nd_2O_3 + CuO，主要集中在对Nd_2O_3的施主掺杂。电荷补偿可以通过以下方式进行： 366



正离子空位： $3CeO_2(Nd_2O_3) \longrightarrow 3Ce_{Nd}^{\cdot} + V_{Nd}^{3\prime} + 6O_O$ (a)

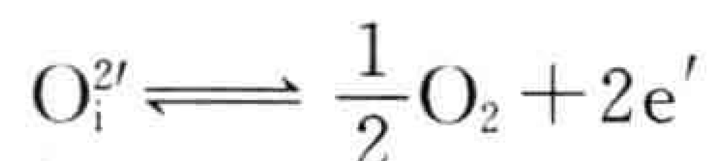


负离子间隙： $2CeO_2(Nd_2O_3) \longrightarrow 2Ce_{Nd}^{\cdot} + 3O_O + O_i^{2\prime}$ (b)



电子： $2CeO_2(Nd_2O_3) \longrightarrow 2Ce_{Nd}^{\cdot} + 2e' + 3O_O + \frac{1}{2}O_2$ (c)

在方程(b)中间隙氧被认为是迁移到外面的空气中：



$$O_i^{2\prime} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2e'$$

从而获得方程(c)。组分 CuO 以Cu_{Cu}和 O_O 的形式添加到这些方程中，使之成为化学计量的Nd_2CuO_4。

如同La_2CuO_4，初始掺杂将绝缘体转变为金属。进一步掺杂产生超导态。化学上，施主掺杂可以认为在Cu^{2+} 位置产生了Cu^+。Cu^+ 离子等价于在Cu^{2+} 位置捕获了一个电子，化学式为$Nd_{2-x}Ce_xCu_{1-x}^{2+}Cu_x^+O_4$，这里晶体中每一个施主$Ce^{4+}$ 产生一个Cu^+ 离子。该化合物被认为是电子超导体，而不是如同La_2CuO_4 中的空穴超导体。超导态发生在非常窄的替代 x 范围，其值在 0.12～0.18。超导转变温度 T_c 的最大值约为 24 K，对应的化学式为$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$。

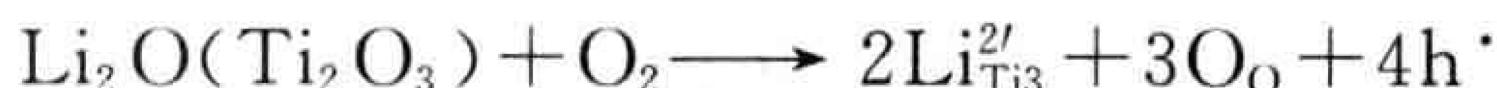
8.5.3 尖晶石体系$Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$

组成为AB_2O_4氧化物的尖晶石体系有A和B正离子分布在密堆积氧结构中的八面体和四面体位置上（参见补充材料S1）。杂质掺杂可以通过添加杂质到八面体或者四面体位置上来实现。该化合物的尖晶石体系与前一节中A_2BO_4钙钛矿相是非常不同的。在尖晶石结构中两种正离子位置在尺寸上是相近的，并可取相同的正离子。

正尖晶石$Li[Ti_2]O_4$是超导温度为13.7 K的金属性氧化物。其表观化学式是$Li^+[Ti^{3+}Ti^{4+}]O_4$，其中Li^+离子占据四面体位置，而平均电荷为+3.5的$Ti^{3.5+}$离子占据八面体位置，尽管该材料在室温下是金属性的，且电子是在部分填充的3d轨道上离域的。

Ti组分的平均价态可以通过简单地增加Li相对Ti的量，通过价态诱导变为+4.0，得到化学式$Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$。这等价于该相的受主掺杂。额外的Li^+离子进入八面体位置，同时占据四面体位置，达到最大的$Li^+[Li^+_{1/3}Ti^{4+}_{5/3}]O_4$，受主掺杂被空穴平衡。为了写出这种情况下正式的缺陷方程，很容易认为掺杂仅仅影响Ti^{3+}组分。将尖晶石写为$Li_2O+Ti_2O_3+2TiO_2$（即$2LiTi_2O_4$），重要的缺陷反应仅涉及Ti_2O_3组分：

367



$$Li_2O(Ti_2O_3)+O_2 \longrightarrow 2Li''_{Ti3}+3O_O+4h^{\cdot}$$

这里仅仅考虑Ti^{3+}位置，并写为Ti3。很明显，一个Ti^{3+}离子处于其正常位置上，没有有效电荷。其他组分可以添加到这些方程中，有



$$Li_2O(2LiTi_2O_4) \longrightarrow 2Li_{Li}+2Li''_{Ti3}+2Ti_{Ti4}+8O_O+4h^{\cdot}$$

这里涉及的Ti^{4+}位置写为Ti4。

通过增加一定数量的额外离子，可以认为空穴是将Ti^{3+}离子转变为Ti^{4+}离子。



$$Li_2O(6LiTi_2O_4)+O_2 \longrightarrow 6Li_{Li}+2Li''_{Ti3}+4Ti^{\cdot}_{Ti3}+6Ti_{Ti4}+24O_O$$

这里$Ti^{\cdot}_{Ti3}$表示在Ti^{3+}位置上有一个Ti^{3+}离子加上一个空穴。每个额外的Li^+的出现均使一个Ti^{3+}离子变成为一个Ti^{4+}离子。$x=\frac{1}{3}$为取代极限，此时对应的化学式是$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$。现在3d轨道完全是空的。正如期望的那样，该材料是一种无色的绝缘体。

在组成约为$x=0.12$时，电导率是按照不连续的方式改变的，金属变为性能很差的半导体，其相应化学式为$Li^+[Li^+_{0.12}Ti^{3+}_{0.64}Ti^{4+}_{1.24}]O_4$。这个转变是可逆的。绝缘性$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$的施主掺杂将化合物变回为金属态。

8.6 铜酸盐高温超导体

8.6.1 钙钛矿相关结构

重要和广泛研究的氧化铜基的高温超导体，即铜酸盐超导体，原本是绝缘体。掺杂将它们转换为金属材料，且在相当广泛的成分范围内是超导体。它们中的几种已经被讨论：La_2CuO_4、$Sr_2CuO_2F_2$（参见第 4.3.3 节）、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$（参见第 8.5.1 节）和 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$（参见第 8.5.2 节）。

在这些材料中，其结构都为层状。与前面描述的掺杂方法不同，这样的结构特征导致了一种电荷储存的掺杂形式，下面将详细说明。结构上，这些相都是与钙钛矿层状结构相关的（参见图 4.27～4.30）。结构相似性可以通过与理想结构的比较和化学式来了解，包括 $Ba_2Sr_2CuO_6$（$=Tl_2Ba_2CuO_6$）、$Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$（$=Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$）和 $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$（$=Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$）（图 8.4）。在 $Bi_2Sr_2CuO_6$ 的理想结构中，单个钙钛矿层片是完整的（图 8.4a），它们被 Bi_2O_2（或者 Tl_2O_2）层分离，与 Aurivillius 相相似，但并不等同。在其他化合物中，需要形成钙钛矿框架的氧的结构是不完整的。一个理想钙钛矿层片的 CuO_6 八面体双层结构被 $Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$ 中的四方锥代替（图 8.4b）。为了使这个关系更清楚，在图 8.4c 中补充半个模糊的八面体轮廓使八面体完整。在 $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$ 中，三个 CuO_6 八面体钙钛矿层被两个四方锥层片代替，一个中间层被 CuO_4 正方形层片替代（图 8.4d）。图 8.4e 中补充半个模糊的八面体轮廓使八面体完整。

368

369

在这些材料以及其他的铜酸盐超导体中，具有超导性的结构部分是 CuO_2 片的板条。当不止一个层片出现时，它们被正离子层分开，这些正离子层 Q（通常为 Ca 或者 Y）产生出一系列的 CuO_2-(Q-CuO_2)$_{n-1}$，即为材料中的超导层。下标 n 是该相中 CuO_2 的总层数，等于 Cu 原子出现的化学式数（图 8.5）。

CuO_2 层片本身并不是超导性的，如同上面所述的，（通常）需要空穴掺杂。它们由分离 CuO_2-(Q-CuO_2)$_{n-1}$ 板条的电荷储存层来提供。电荷储存层的一般结构是 AO-[MO_x]$_m$-AO，这里 A 是镧族元素，如 La，或者碱土金属，代表性的是 Sr 和 Ba；M 是金属，代表性的是 Bi、Pb、Tl 或者 Hg，它以非化学计量氧化层形式出现；x 接近 0 或者 1.0；m 取 0、1、2 等。用受主去掺杂电荷储存层，主要是氧，更可能产生空位，随后转移到 CuO_2 板条，出现金属性行为和超导性（图 8.6）。

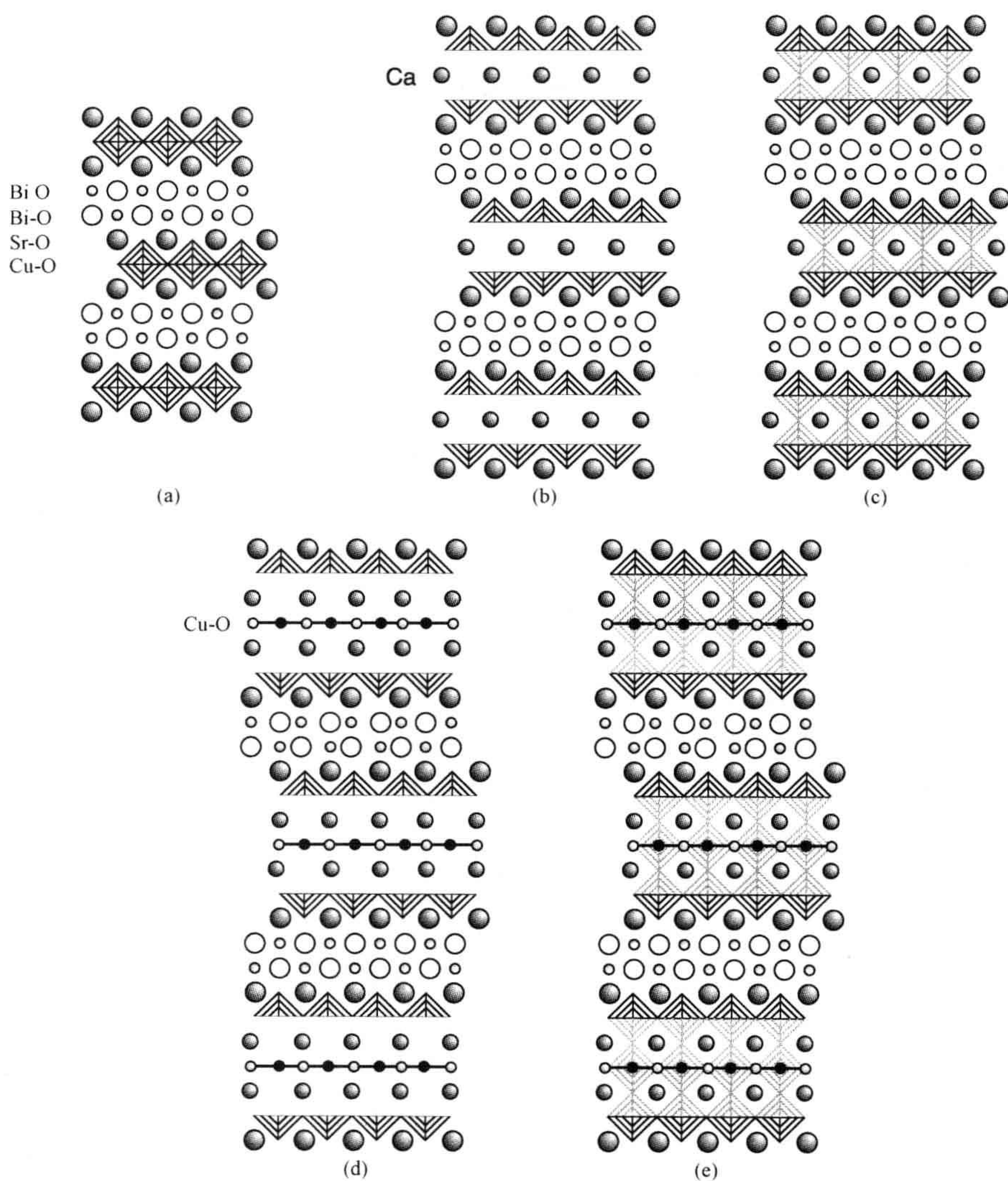


图 8.4　某些高温超导体的理想结构

(a) $Bi_2Sr_2O_6$ (= $Tl_2Ba_2O_6$)；(b) $Bi_2CaSr_2Cu_2O_8$ (= $Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$)；(c) 如同(b)但是具有名义上的由模糊的轮廓线补充的 CuO_6 八面体；(d) $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$ (= $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$)；(e) 如同(d)但是具有名义上的由模糊的轮廓线补充的 CuO_6 八面体。

370　类似系列的超导体来自于被插入的电荷储存层，n 取 1、2、3、4 等——CuO_2-$(Q\text{-}CuO_2)_{n-1}$层(表 8.1)。显然，类似于第 4 章中所描述的具有不同有序板条厚度 n 的钙钛矿层状相，$n+1$ 的其他系列也可想象。同样地，可以提出具有不同交替次序电荷储存板条的体系，但是合成这些复杂的结构也许会带来相当多的问题。

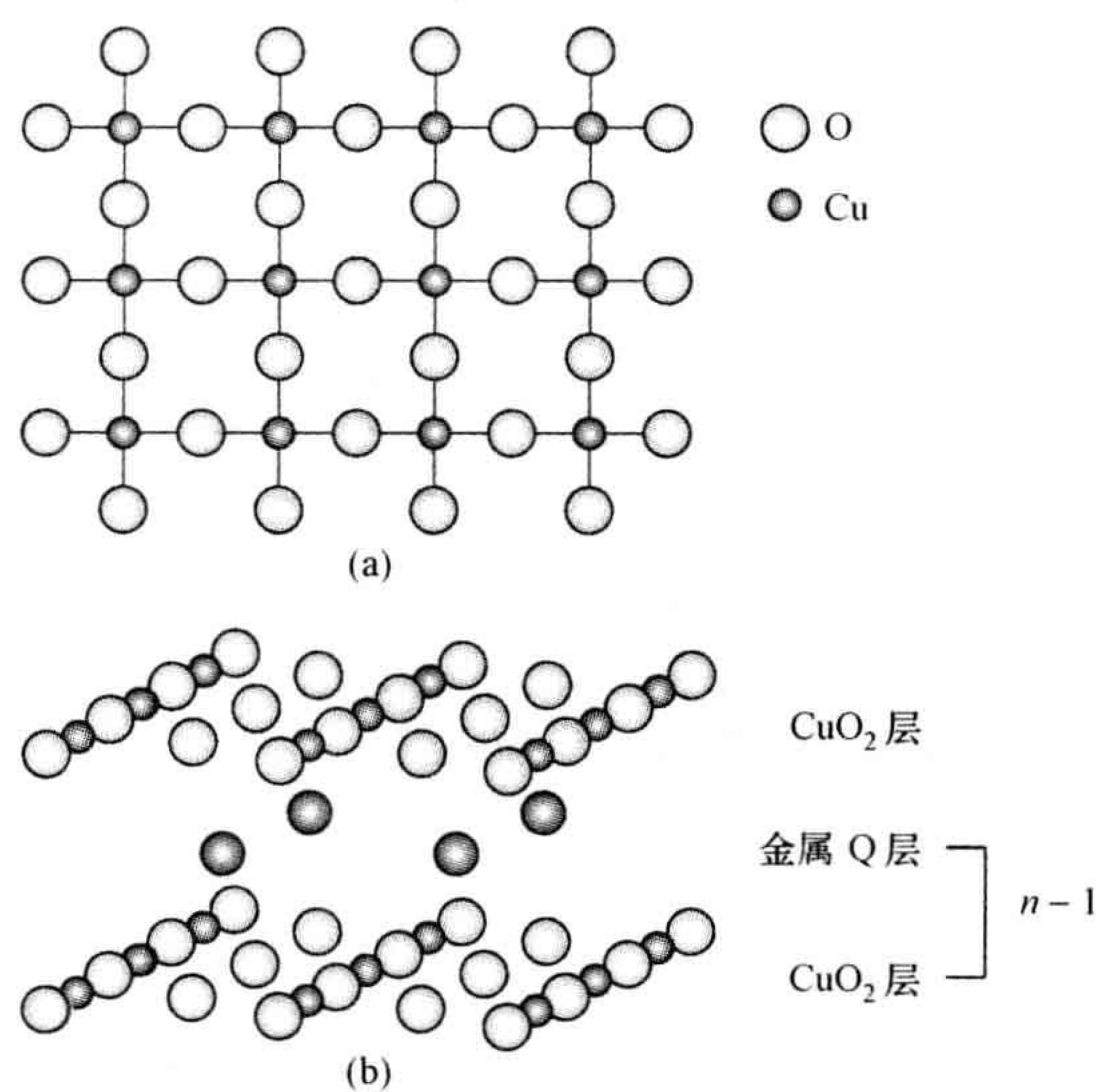


图 8.5 在铜酸盐超导体中发现的超导层

(a) 单个 CuO_2 层；(b) $CuO_2(Q\text{-}CuO_2)_{n-1}$ 超导层。

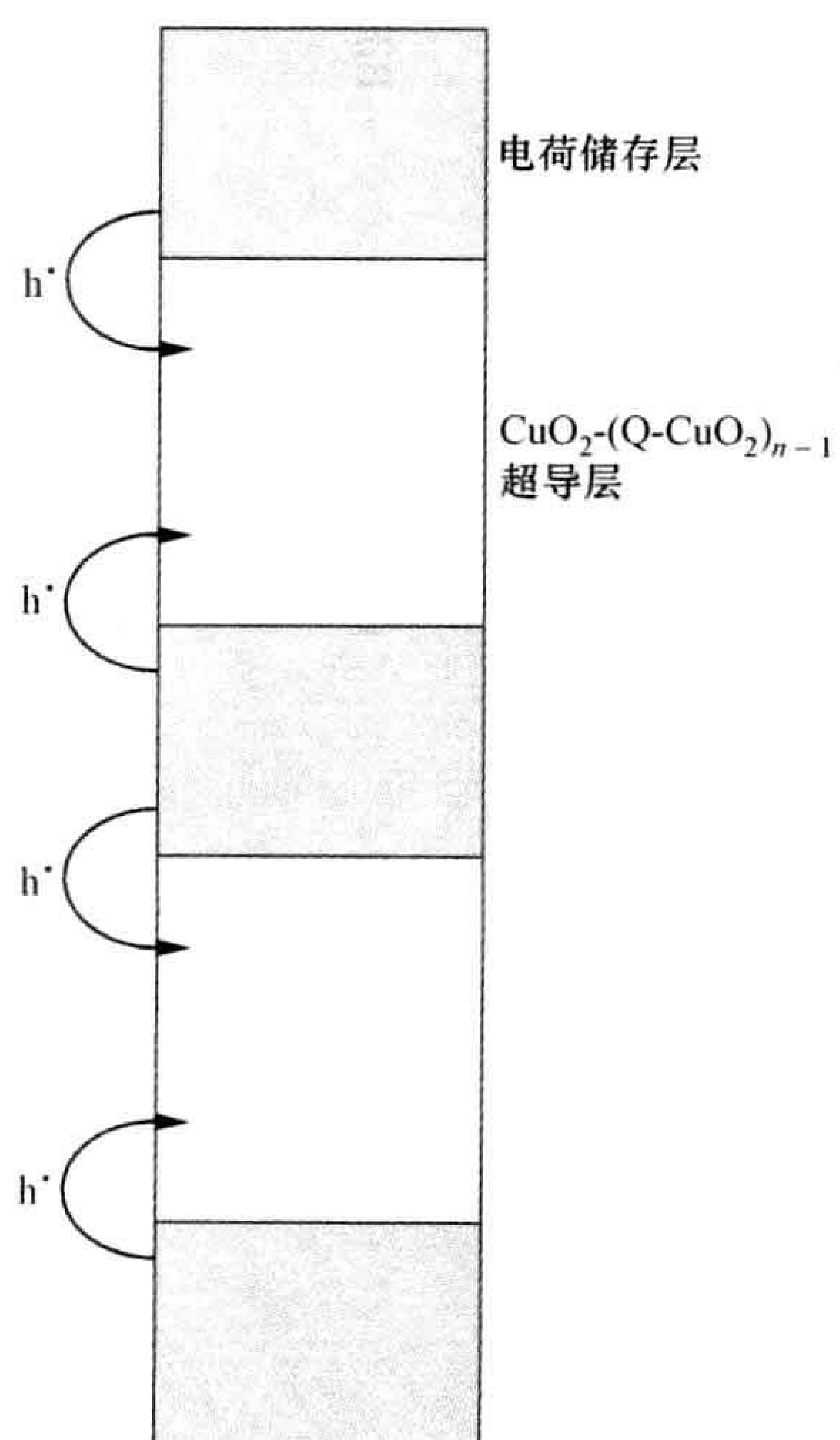


图 8.6 铜酸盐超导体的原理描述图

对电荷储存层的掺杂使得空穴转移到超导层。

表 8.1 铜酸盐超导体的相似系列

电荷储存体[a]	电荷储存体化学式	超导板条化学式	理想系列化学式[a]	例子[b]
AO AO	LaO	$CuO_2(CuO_2)_{n-1}$	$La_2Cu_nO_{2n+2}$	$La_2CuO_{4+\delta}(n=1)$ $La_{2-x}Sr_xCuO_4(n=1)$
	SrF	$CuO_2(CuO_2)_{n-1}$	$Sr_2Cu_nO_{2n}F_2$	$Sr_2CuO_2F_{2+\delta}(n=1)$
AO M AO	BaO Cu BaO	$CuO_2(Y\ CuO_2)_{n-1}$	$Ba_2Y_{n-1}Cu_{n+1}O_{2n+\delta}$	$CuBa_2YCu_2O_{6+\delta}=YBa_2Cu_3O_{6+\delta}(n=2)$
		$CuO_2(Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$	$CuBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}(n=3)$ $CuBa_2Ca_3Cu_4O_{10+\delta}(n=4)$
	BaO Hg BaO	$CuO_2(Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$	$HgBa_2CuO_{4+\delta}(n=1)$ $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}(n=2)$ $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}(n=3)$
AO MO AO	BaO TlO BaO	$CuO_2(Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$	$TlBa_2CuO_5(n=1)$ $TlBa_2CaCu_2O_{7+\delta}(n=2)$ $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}(n=3)$
	BaO BiO BaO	$CuO_2(Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$BiBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$	$BiBa_2CuO_{5+\delta}(n=1)$ $BiBa_2CaCu_2O_{7+\delta}(n=2)$ $BiBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}(n=3)$
	SrO GaO SrO	$CuO_2(Y\ Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$GaSr_2(Y,Ca)_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$	$GaSr_2(Y,Ca)Cu_2O_{7+\delta}(n=2)$ $GaSr_2(Y,Ca)_2Cu_3O_{9+\delta}(n=3)$
AO MO MO AO	SrO BiO BiO SrO	$CuO_2(Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$Bi_2CaSr_{2n-1}Cu_nO_{2n+4}$	$Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}(n=1)$ $Bi_2CaSr_2Cu_2O_{8+\delta}(n=2)$ $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10+\delta}(n=3)$
	BaO TlO TlO BaO	$CuO_2(Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	$Tl_2Sr_2CuO_{6+\delta}(n=1)$ $Tl_2CaSr_2Cu_2O_{8+\delta}(n=2)$ $Tl_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10+\delta}(n=3)$
AO MO M′ MO AO	SrO PbO Cu PbO SrO	$CuO_2(Y,Ca\ CuO_2)_{n-1}$	$Pb_2Sr_2(Y,Ca)_{n-1}Cu_{n+1}O_8$	$Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_{8+\delta}(n=2)$

a. 电荷储存层是非化学计量的。因此它的组成与给出的理想化学式不一致。

b. 由于电荷储存板条的非化学计量属性，其组成是可以变化的；为此用 δ 表示，它可能是正值或负值。

8.6.2　空穴掺杂

将空穴掺杂到电荷储存层的概念可以用很多例子来说明。材料当成离子性的来处理。最简单的例子是有电荷储存层（AO AO）相的系列材料，典型的是 La_2CuO_4，前面已经描述过。

电荷储存层（$La^{3+}O^{2-}La^{3+}O^{2-}$）

每个电荷储存体上的电荷＝2（＋3－2）＝＋2

超导层（$Cu^{2+}O_2$）

一个超导层上的电荷＝（＋2－2×2）＝－2

这些电荷实际上是平衡的，而材料是绝缘体，为正常的离子化合物。获得空穴掺杂的方式是通过添加较低价态的正离子，如 Sr^{2+}，或者通过添加间隙氧到电荷储存层中。对于 Sr^{2+} 受主杂质： **372**

电荷储存层（$La_{1-x/2}Sr_{x/2}O$）（$La_{1-x/2}Sr_{x/2}O$）

每个电荷储存体上的电荷＝$2[+3(1-x/2)+2(x/2)-2]=+2-x$

超导层（CuO_2）

一个超导层上的电荷＝（＋2－2×2）＝－2

电荷差＝$-x$

电荷储存体与超导层之间的电荷差必须添加平衡电荷 $xh^{\cdot}$ 才能补偿。对于氧间隙情况：

电荷储存层（$LaO_{1+\delta/2}$）（$LaO_{1+\delta/2}$）

每个电荷储存体上的电荷＝$2[+3-2(1+\delta/2)]=+2-2\delta$

超导层（CuO_2）

一个超导层上的电荷＝（＋2－2×2）＝－2

电荷差＝-2δ

电荷储存体与超导层之间的电荷差必须添加电荷 $2\delta h^{\cdot}$ 才能补偿，后者被掺入超导层中。

这些过程的正规缺陷化学描述已经在第 4.3.3 和 8.5.1 节中有所说明。

高温超导体 $YBa_2Cu_3O_7$（名义组成），是第一个被发现的具有超导转变温度 T_c 高于液氮沸点的铜酸盐，已经在非化学计量的 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 相中进行了详细的讨论，它可以取从 $YBa_2Cu_3O_6$ 到 $YBa_2Cu_3O_7$ 成分范围的任何成分。在 $YBa_2Cu_3O_6$ 中电荷储存层是由 AO M AO 片（BaO Cu BaO）组成，而其超导层的组成为 CuO_2 Y CuO_2（图 8.7a）。把这些物种当成离子，并假设电荷储存层含有Cu^+ 离子。

电荷储存层（$Ba^{2+}O^{2-}Cu^{+}Ba^{2+}O^{2-}$）

每个电荷储存体上的电荷＝（＋5－4）＝＋1

超导层(Cu^{2+} O_2^{2-} Y^{3+} Cu^{2+} O_2^{2-})

一个超导层上的电荷=(+4+3−8)=−1

这些电荷是严格平衡的，并且材料是绝缘体。获得空穴掺杂的方式是通过添加间隙氧到电荷储存层中得到非化学计量CuO_δ组成：

电荷储存层(BaO CuO_δ BaO)

每个电荷储存体上的电荷=(+5−4−2δ)=+1−2δ

373　超导层(CuO_2 Y CuO_2)

一个超导层上的电荷=(+4+3−8)=−1

电荷差=−2δ

电荷储存体与超导层之间的电荷差必须添加电荷 $2\delta h^{\cdot}$ 才能补偿。氧的含量可以通过在合适的温度下在空气中加热试样来控制。反应可以写为



$$\delta/2O_2 \longrightarrow \delta O_i^{2\prime} + 2\delta h^{\cdot}$$

在真实的结构中，氧原子沿 b 轴排列的特殊位置添加到结构中(图 8.7b)。当试样被退火后，在这个组成范围内形成了许多有序的超导结构。

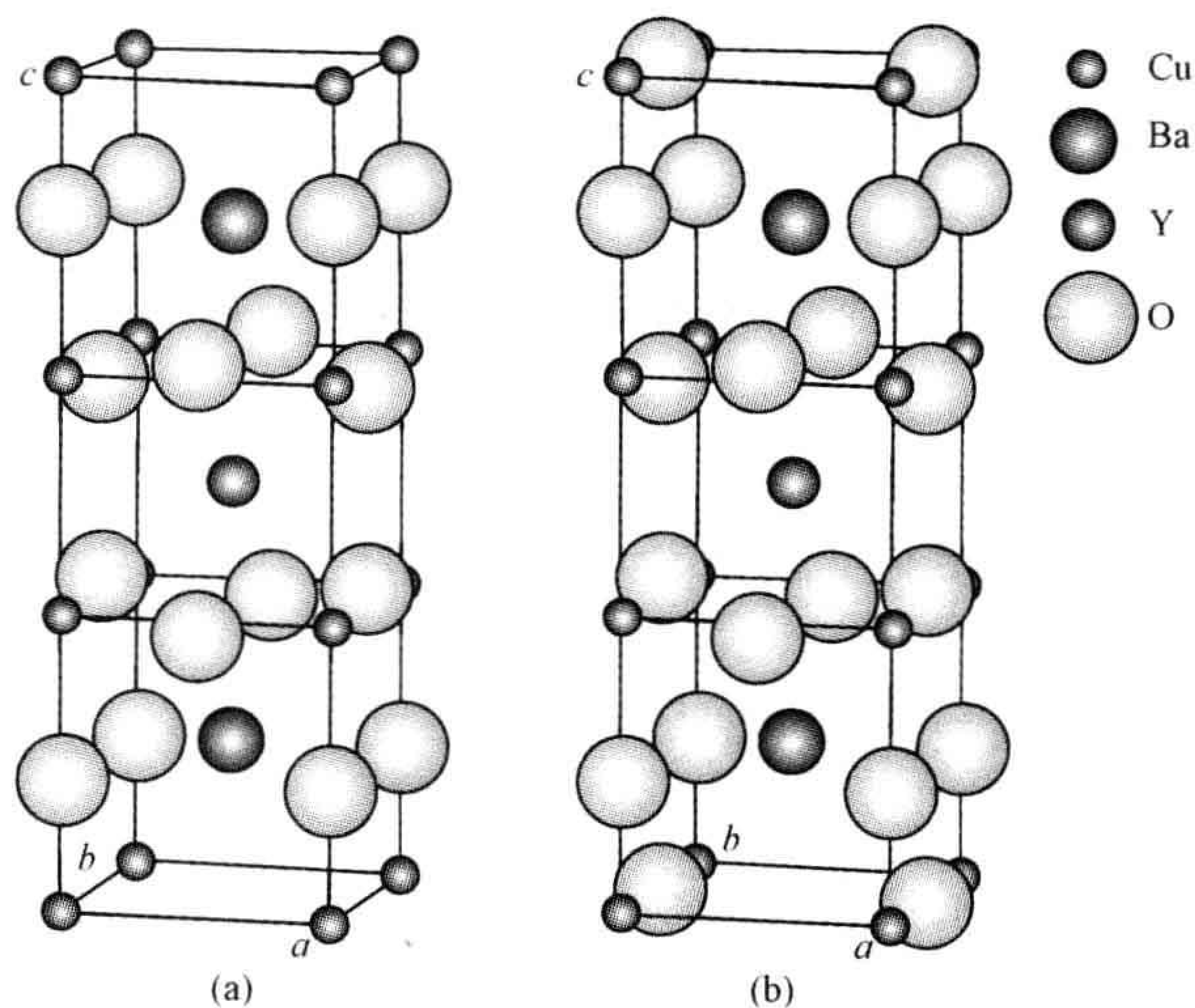


图　8.7

(a) $YBa_2Cu_3O_6$ 的结构，四方点阵，$a=b$；(b) $YBa_2Cu_3O_7$ 的结构正交点阵。掺杂入 $YBa_2Cu_3O_6$ 的氧原子坐落在 b 轴上，且可以在几个中间成分上有序。

电荷储存体的理念可以应用到其他系列中。

8.6.3　缺陷结构

尽管通过在绝缘材料引入缺陷可以形成高温超导相，但对掺杂剂、结构和性质之间精确关系的理解仍然有限。例如，在大多数铜酸盐相中，因为对真实的缺陷结

构的了解仍然不清楚，导致确定单个离子的电荷是非常困难的。

人们感兴趣的特征是超导性和超导转变温度 T_c 与氧含量有很大关系。当氧含量变化时，超导转变温度上升到一个最大值，然后下降。例如，超导体 $Bi_2CaSr_2Cu_2O_{8+\delta}$ 的超导转变温度 T_c 最大可以达到 95 K，此时组成接近 $Bi_2CaSr_2Cu_2O_{8.19}$（图 8.8a）。 374

高温超导体 $YBa_2Cu_3O_7$ 显示出非常复杂的行为。最大超导转变温度 T_c 接近 94 K 时，其组成为 $YBa_2Cu_3O_{6.95}$。当更多的氧被排除，其组成在 $YBa_2Cu_3O_{6.7}$ 到 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 之间时，T_c 值下降到一个大约为 60 K 的平台区域。当氧的含量继续下降到该相限 $YBa_2Cu_3O_6$ 时，该材料迅速形成半导体相，然后形成绝缘相（图 8.8b）。该曲线表明形成了两个超导相，一个接近于 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$，另一个接近于 $YBa_2Cu_3O_{6.95}$。

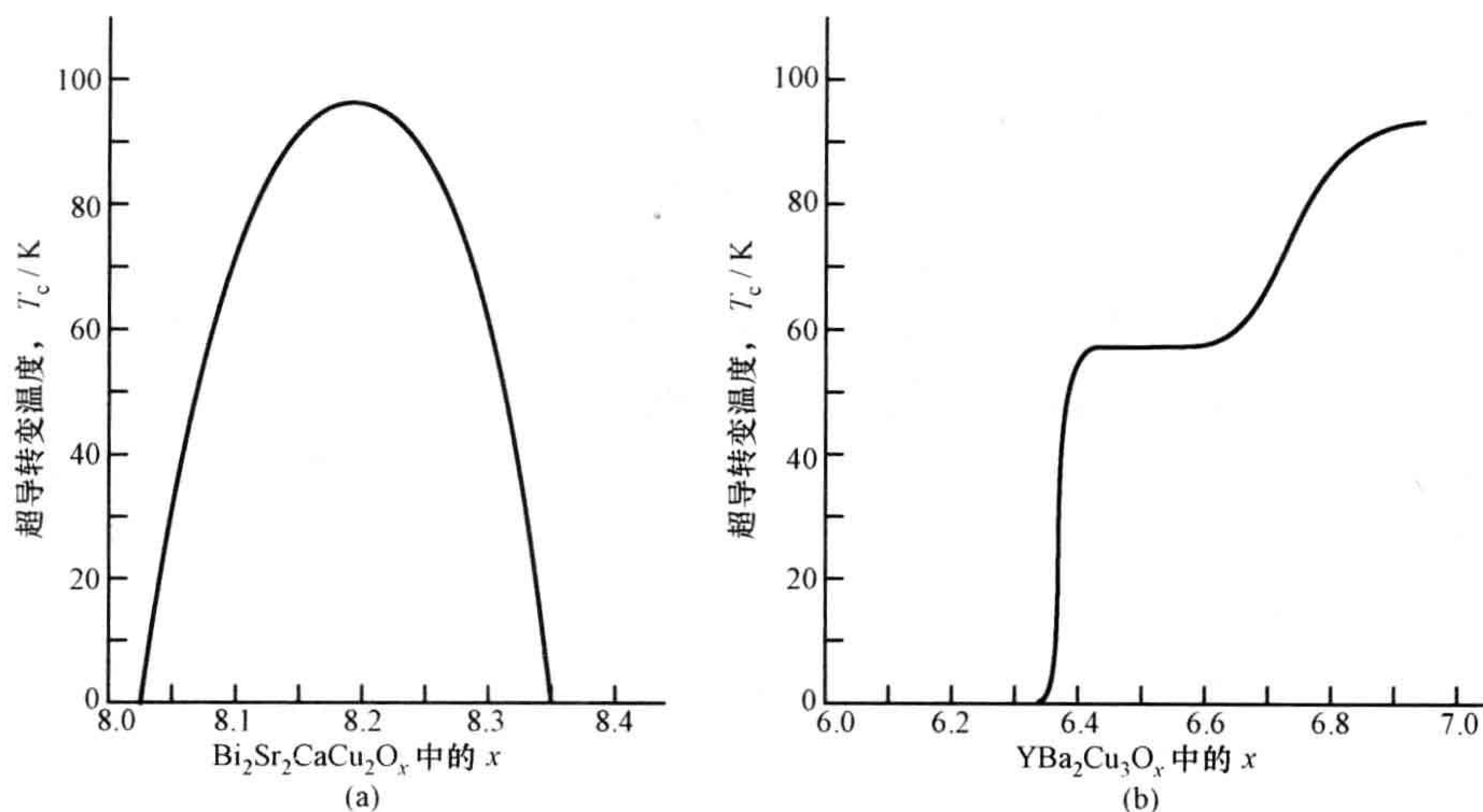


图 8.8 超导转变温度 T_c 随氧含量的变化

(a) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$（$8<x<8.4$）；(b) $YBa_2Cu_3O_x$（$6<x<7$）。

有关这些材料被简化的“一般”相图表明，在低掺杂浓度下，固体是反铁磁性绝缘体；在更高的浓度下，它们成为半导体，然后为金属①。超导范围是相当窄的，超导转变温度 T_c 在掺杂浓度为 0.15～0.20 空穴/CuO_2 层片时达到峰值（图 8.9）。

① 这类相图仍有许多令人费解的物理学特性有待进一步阐明。

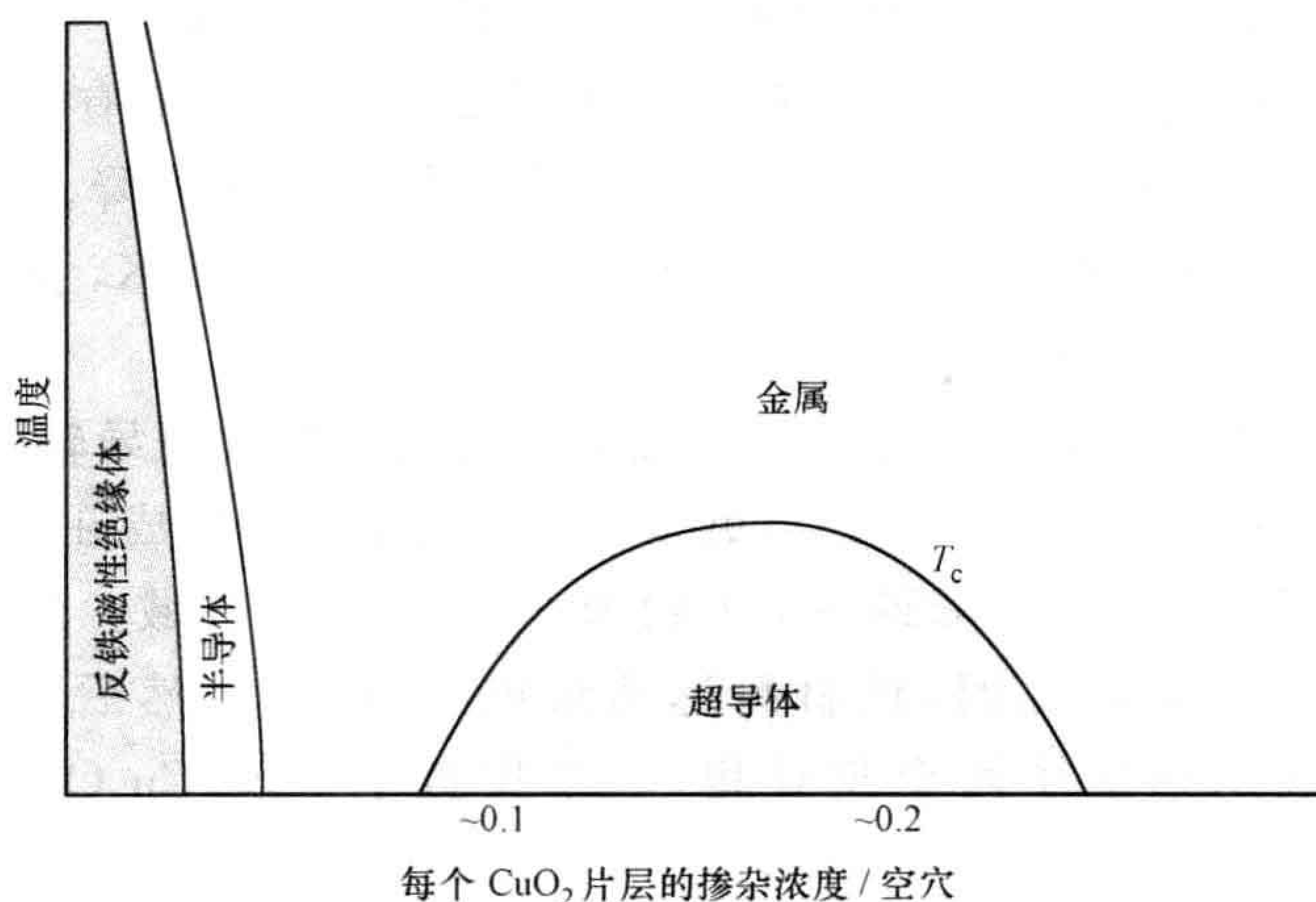


图 8.9　铜酸盐超导体最简单的“一般”相图

375　掺杂，尤其是氧的获得和失去，使得结构中出现宽范围的缺陷。由于氧间隙或空位的有序化，较简单的后果之一即是新结构的出现，如已被报道的出现在 $La_2CuO_{4+\delta}$ 或 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 中的结构。可以假定大量的这类有序结构，并已经实际观察到几个有序模式，尤其是在 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 退火试样中。许多超导相的相当复杂的组成也意味着反占位缺陷和置换式缺陷的出现，尽管表征它们并不容易做到。

由不同厚度的含有 CuO_2 的板条组成的堆垛缺陷，一般出现在所有超导性的铜酸盐系列中。它们交互生长的长程有序性已经被报道，对于来自于钙钛矿薄片的所有层片结构的观察也已有大量报道(参见第 4.8.4 节)。

主要在 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 系列中发现的缺陷结构由沿着或接近短轴的调制组成，该轴通常取结构的 b 轴(图 8.10a)。这个调制与额外的氧进入结构中的 Bi-O 层有关，形成一个正弦弓形结构去整合额外的氧原子(图 8.10b 和 c)。这个畸变传递到类钙钛矿模块，因此整个结构呈现波浪形结构。真实结构的复杂性可想而知。调制波长鲜有与 b 晶胞参数相匹配的。一组 Bi-O 面中的调制波可以与邻近层中的调谐波相一致(图 8.10d)，得到一个近似的斜方单胞或者发生小的位移得到近似的单斜单胞(图 8.10d)。而且，调制波也能够在一些或者所有层内沿 b 轴的一定夹角方向存在。

孪晶边界经常在铜酸盐超导体中出现。晶体中形成孪晶的方式很多，其中一378　种是通过改变对称性的相变孪晶方式(参见第 3.11 节)。这种层错通常可以在固体中观察到，该固体在高温下具有比室温更高的对称性。例如，在室温下，La_2CuO_4 是斜方晶系，晶胞参数 $a=0.5363$ nm，$b=0.5409$ nm，$c=1.317$ nm。在 260 ℃，该结构转变成四方对称，其中 $a=b$。冷却后产生孪晶结构，高温下的 a、b 轴变成低温下斜方的 a、b 轴(图 8.11)。

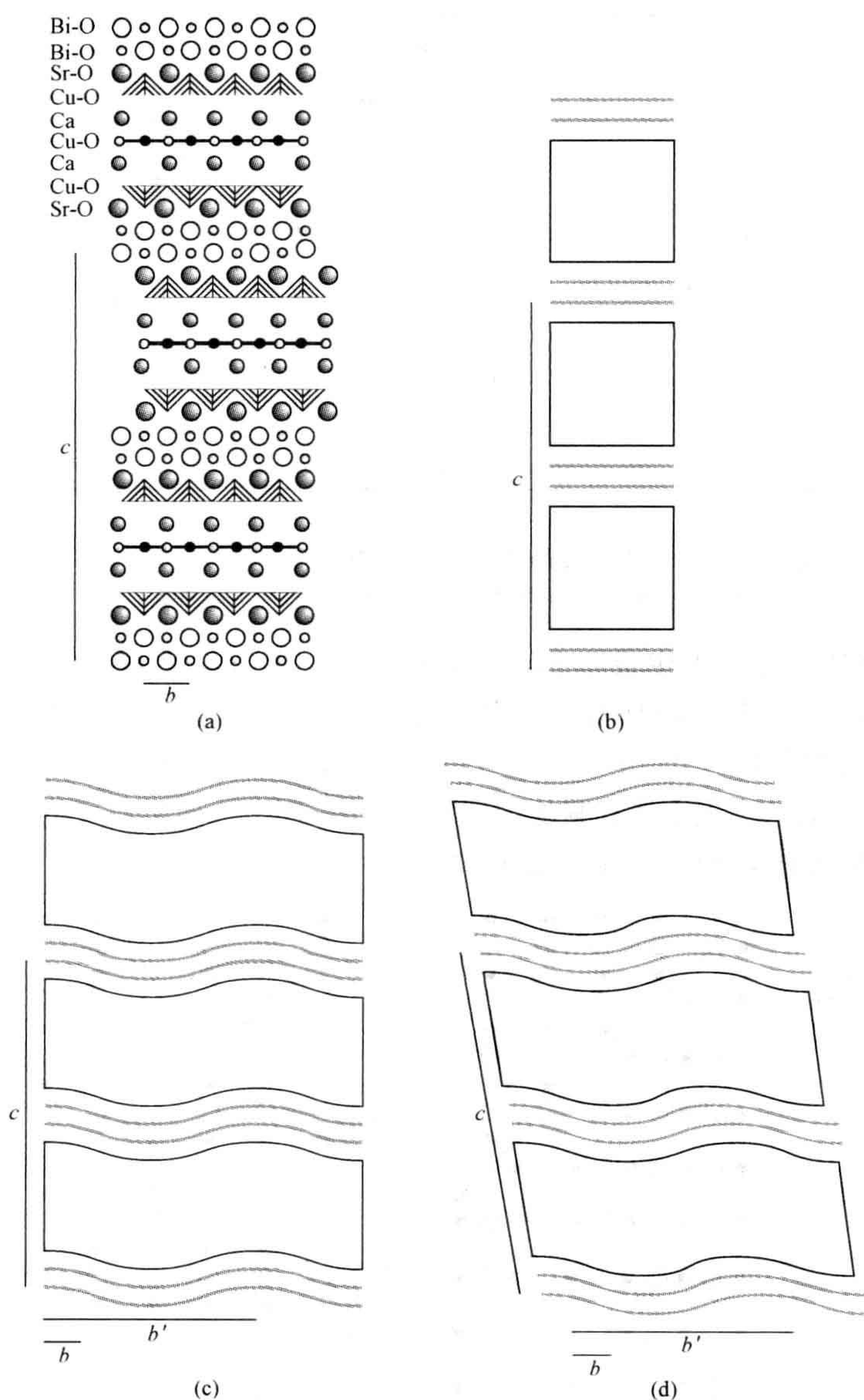


图 8.10 $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10+\delta}$的理想结构

(a) 原子结构在[100]方向上的投影；(b) 作为 Bi-O 结构和钙钛矿层片的结构；(c) 沿着 b 轴以周期 $b'\approx5.8b$(正交晶系)的非公度调制(被夸张的)；(d) 沿着 b 轴以周期 $b'\approx5.8b$(单斜晶系)的非公度调制(被夸张的)。

孪晶边界在 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 相中已经得到了广泛研究。这些材料通常在是 950 ℃下制备的。组成大约在 $YBa_2Cu_3O_{6.25}$ 和 $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ 之间发生相变孪晶现象。在这个成分范围内,高温结构是四方的。冷却到室温导致了四方到斜方的转

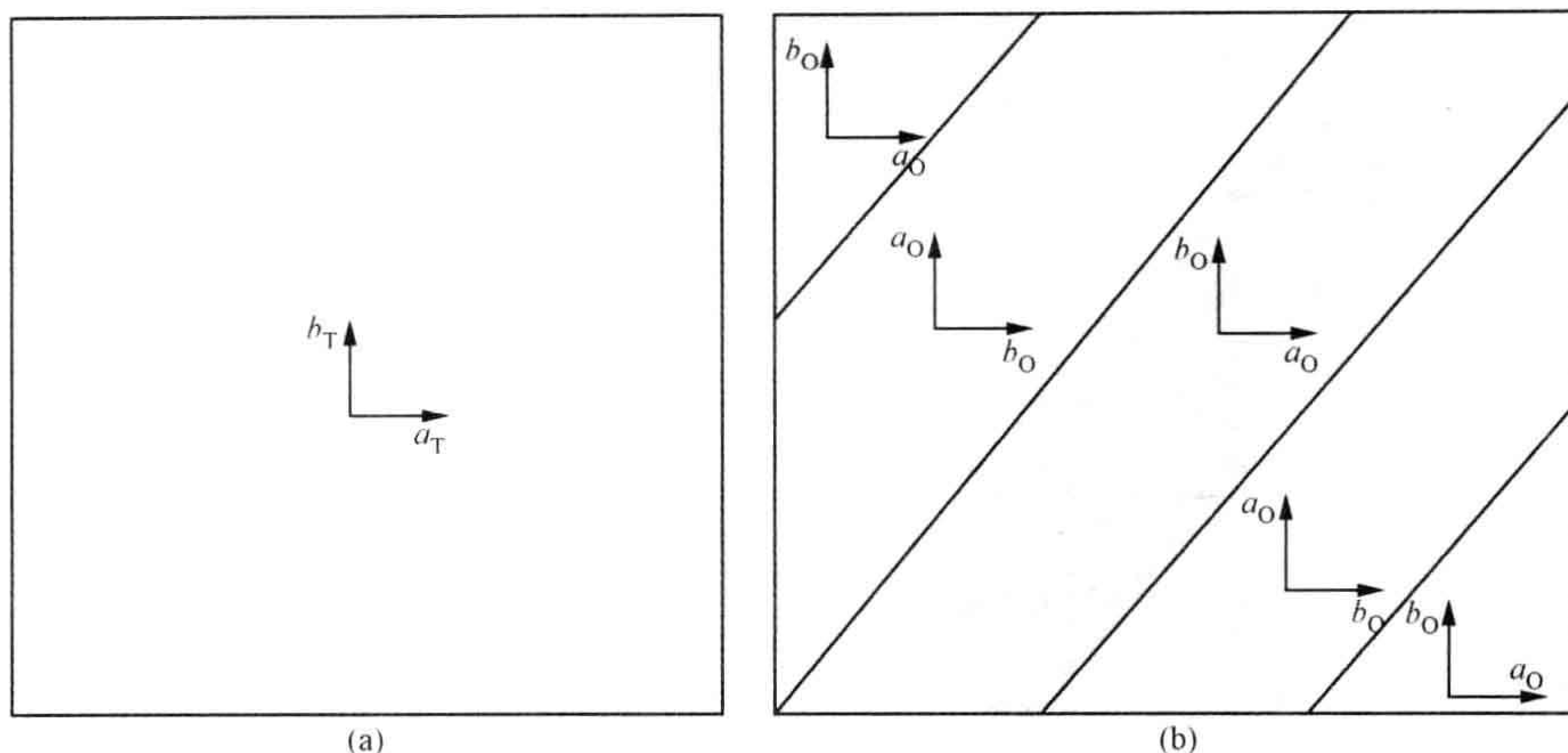


图 8.11　具有晶胞参数 $a_T = b_T$ 的四方晶体，转换为具有晶胞参数为 a_O、b_O 的多重孪晶斜方晶系
孪晶区域通常称为畴，而畴界可以出现在各种不同的晶体学平面。

变，随后在基体中密集地生成孪晶，孪晶边界为[110]。在更富氧的组成中，包括 $YBa_2Cu_3O_7$，冷却过程中没有出现对称性的改变，但是在室温下，这些晶体中的大部分依然密集地生成了沿[110]面的孪晶（图 8.12）。在这种情况下的相变孪晶现象是不可能的，它的出现必然有其他的机制。一个可能是，当形成反应进行时，这些层错在不同晶核中掺杂氧原子链一排排地沿着可能是 a 轴或 b 轴方向生长成孪晶。

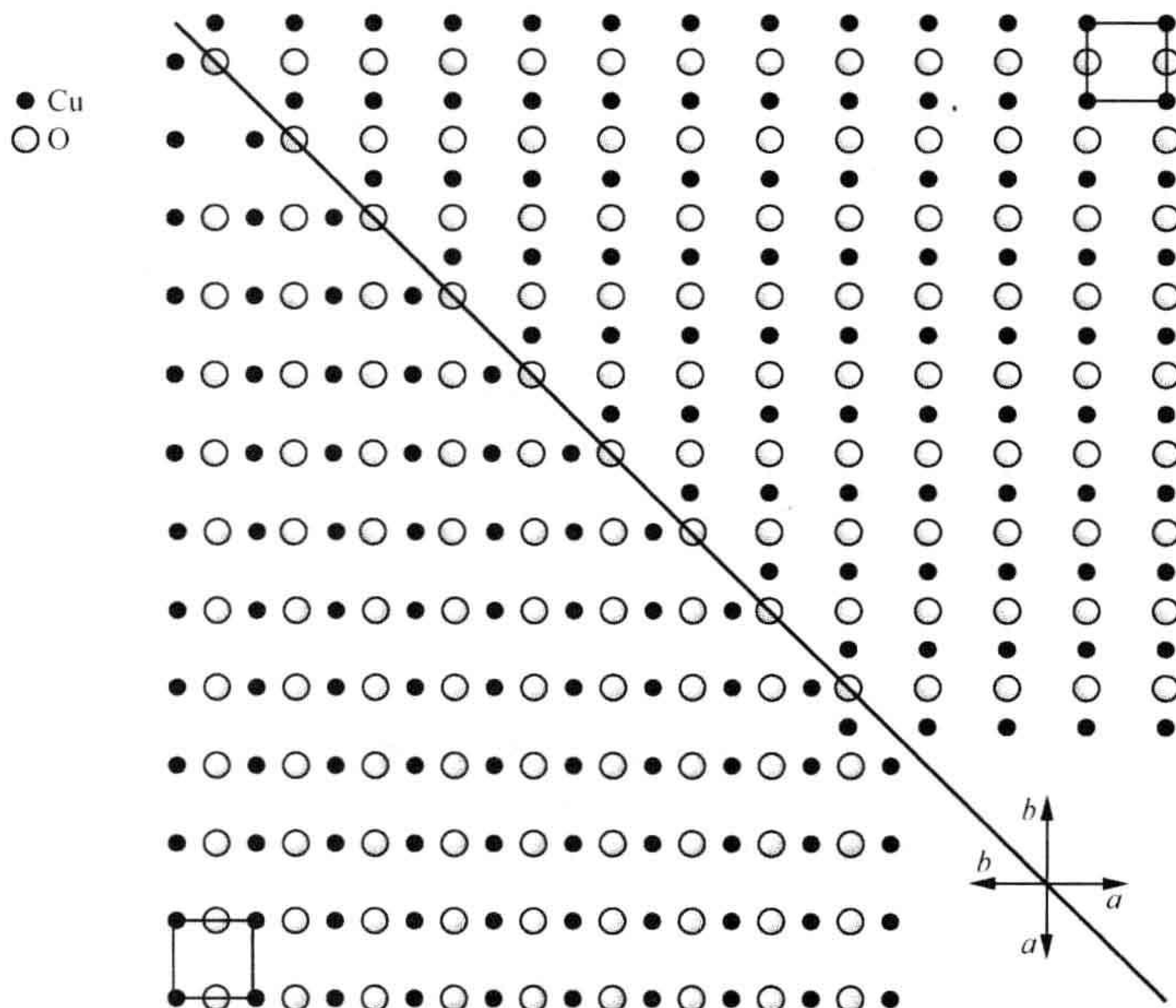


图 8.12　包含[110] 孪晶界面的 $YBa_2Cu_3O_7$ 的基面(001)
晶胞的投影在图中标出。在每个孪晶中掺杂剂氧原子都沿着 b 轴排列。

孪晶面在减少化合物的电流传输能力上具有十分重要的意义，它们也使器件在制备上更困难。

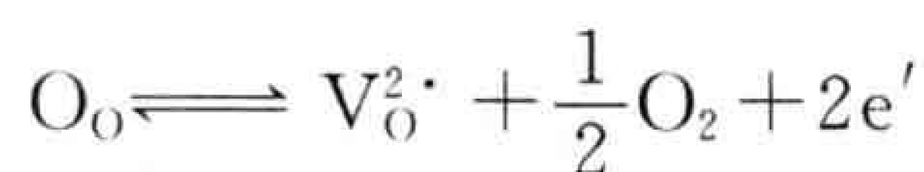
8.7 混合型电子/离子导体

本章及前一章对布劳沃图的讨论使我们了解到非化学计量固体的缺陷结构有离子组分和电子组分。许多固体中，它们中的一个或者另一个决定着导电性，因此材料可以粗略地分成绝缘体、离子导体或电子电导的半导体。然而，从器件的观点看，尤其是燃料电池、蓄电池、电致变色器件、气体分离膜、碳氢氧化物，材料中离子和电子对总电导率的贡献大致相等，这是极有意义的。

有许多方法可以达到这种所希望的状态。其中一种方法是具有结构特征的离子导体(例如层状结构的氧化铝)通过其他的结构改变使之成为电子导体。另一种方法是杂质进入晶格中去平衡电子和结构缺陷的数量，形成混合型导体。实际上，这两种方法都已经有所探讨。

8.7.1 萤石型结构氧化物：$CeO_{2-\delta}$

作为固体氧化物燃料电池的构件，尤其是用于阳极材料和氧分离膜方面，CeO_2 是具有重要意义的材料。该材料有非常宽的非化学计量范围，以氧空位作为其主要的点缺陷。[注意缺陷团簇也可能在部分成分范围内出现(参见第 4.4.5 节)。]在氧化条件下，例如在空气中，氧不足 δ 接近 0。氧空位可以通过轻微减小氧分压而引入。氧的失去可以通过电子的引入来平衡： 379



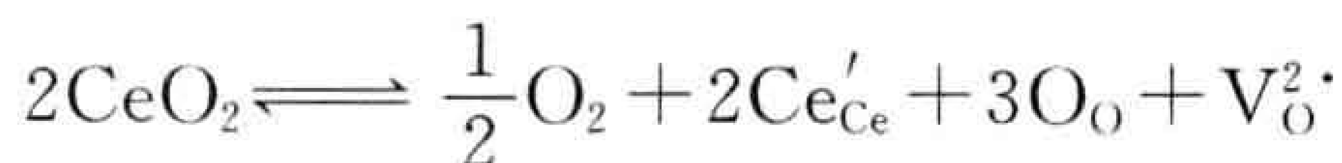
$$O_O \rightleftharpoons V_O^{2\cdot} + \frac{1}{2}O_2 + 2e'$$

可以相信电子是位于Ce^{4+}离子上，以形成Ce^{3+}(Ce_{Ce}')：



$$Ce_{Ce} + e' \rightleftharpoons Ce_{Ce}'$$

或者

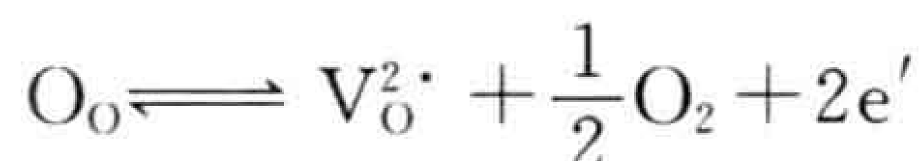


$$2CeO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2Ce_{Ce}' + 3O_O + V_O^{2\cdot}$$

在氧化条件下，在Ce^{4+}和Ce^{3+}离子之间很少发生电子转移，材料主要表现为 O^{2-} 离子电导。当还原条件变强时，更多的Ce^{4+}正离子还原成Ce^{3+}正离子，导致了离子的和电子的 n 型混合电导。对于氧化物作阳极，在极端还原条件下，这是可接受的；但是如果混合电导要求在较高氧分压下，例如在设计用于从空气中分离氧的氧分离膜中，必须改善电子导电性。

一个成功的技术是用更易还原的正离子如Pr^{4+}替代Ce^{4+}，形成$Ce_{1-x}Pr_xO_2$。Pr^{4+}离子并不像Ce^{4+}一样稳定，当氧分压降到小于空气中的氧分压时，氧化物

$Ce_{1-x}Pr_xO_2$ 被还原。还原几乎只对Pr^{4+}离子起作用，同时有氧空位和电子产生：

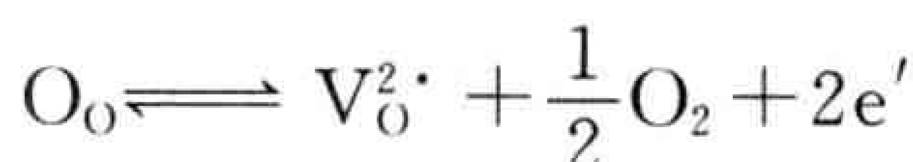


而如果假设电子加入到Pr^{4+}离子上，则形成Pr^{3+}(Pr'_{Ce})：



在掺杂浓度处于$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$和$Ce_{0.75}Pr_{0.25}O_{2-\delta}$之间时，最终材料的离子电导和电子电导对总电导率的贡献近似相等。在这些氧化物中，认为电导机制是基于电子在Pr^{4+}和Pr^{3+}之间的跳跃。

在更大程度的还原反应中，所有的 Pr 离子是三价的，该氧化物实质上是一个氧空位补偿的受主掺杂氧化物。任何进一步的还原反应必定伴随着Ce^{4+}向Ce^{3+}的转变，重复前面的循环：



380　如果假设电子加入到Ce^{4+}离子上，形成Ce^{3+}(Ce'_{Ce})：



8.7.2　层状结构：Li_xMX_2

蓄电池或者燃料电池的阴极必须对来自于电解液的离子有高的电导率，便于电子传导至电池之间的任何互连部分，并到达外部引线。并且，这些性质必须在氧化条件下持续存在。已采取的重要策略是选择层状结构的固体，固体中层之间出现快速的离子运动，此时电导率主要与层自身有关。

被用于电池阴极的第一混合型导体是 Li 嵌入的 Li_xTiS_2。该材料由TiS_2层片组成(参见第 4.7 节)。锂可以被插入到层之间，这个过程是可逆的，这使 Li_xTiS_2 适合用作电池阴极的材料，即采用Li^+离子从阳极穿过电解液的输运(图 8.13)。主体相TiS_2 是一个半导体。当 Li 进入结构中，在 Li 原子上的电子是非局域的，产生很大的电导率。当电池使用时(放电)，发生的反应是：





以及电池的反应为



381　后来，Li-TiS_2 电池被采用 Li_xCoO_2 作为阴极的“Sony 电池”所取代。Li_xCoO_2 与 TiS_2具有相似的结构，而且 Li 原子嵌入也采用相似的方式(参见第 4.6 节)。潜在的阴极材料 Li_xNiO_2 以相似的方式工作。在一般制备条件下，该材料总是富镍的，其化学式为$Li_{1-y}Ni_{1+y}O_2$。该相中额外的镍离子作为缺陷而固定于 Li 层中。名义上的离子电荷是$(Li_{1-y}Ni_y^{2+})(Ni_y^{2+}Ni_{1-y}^{3+})O_2$，缺陷物种名义上是 $Ni_{Li}^{\bullet}$ 和 Ni'_{Ni}。

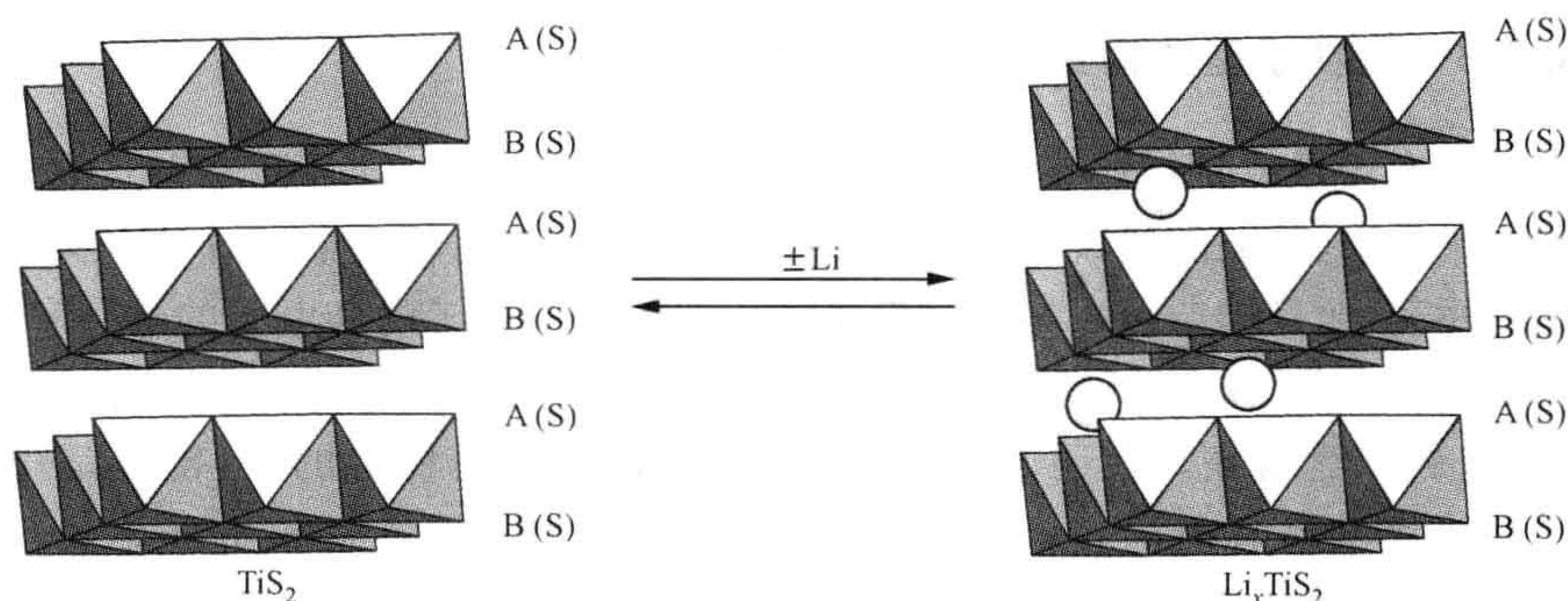


图 8.13 TiS_2和 Li_xTiS_2的结构

硫原子堆垛取六方…ABAB…次序,组成范围在 TiS_2到 $Li_{1.0}TiS_2$之间。

尽管制备中通常产生的材料中负离子的…ABAB…堆垛次序偶尔会受到…ABC…错误堆垛次序的干扰,与TiS_2 和CoO_2 一样,接近化学计量的$Ni_{1.02}O_2$ 有同样的CdI_2 结构(图 8.14a)。组成在$Li_{0.07}NiO_2$～$Li_{1.0}NiO_2$ 范围内,NiO_2 层的堆垛次序完全变成…ABCABC…次序(图 8.14b)。离子电导是由于在密堆积NiO_2 层之间Li^+ 离子容易移动。电子电导看来主要是基于在层内从Ni^{2+} 到Ni^{3+} 之间的电子跳跃。

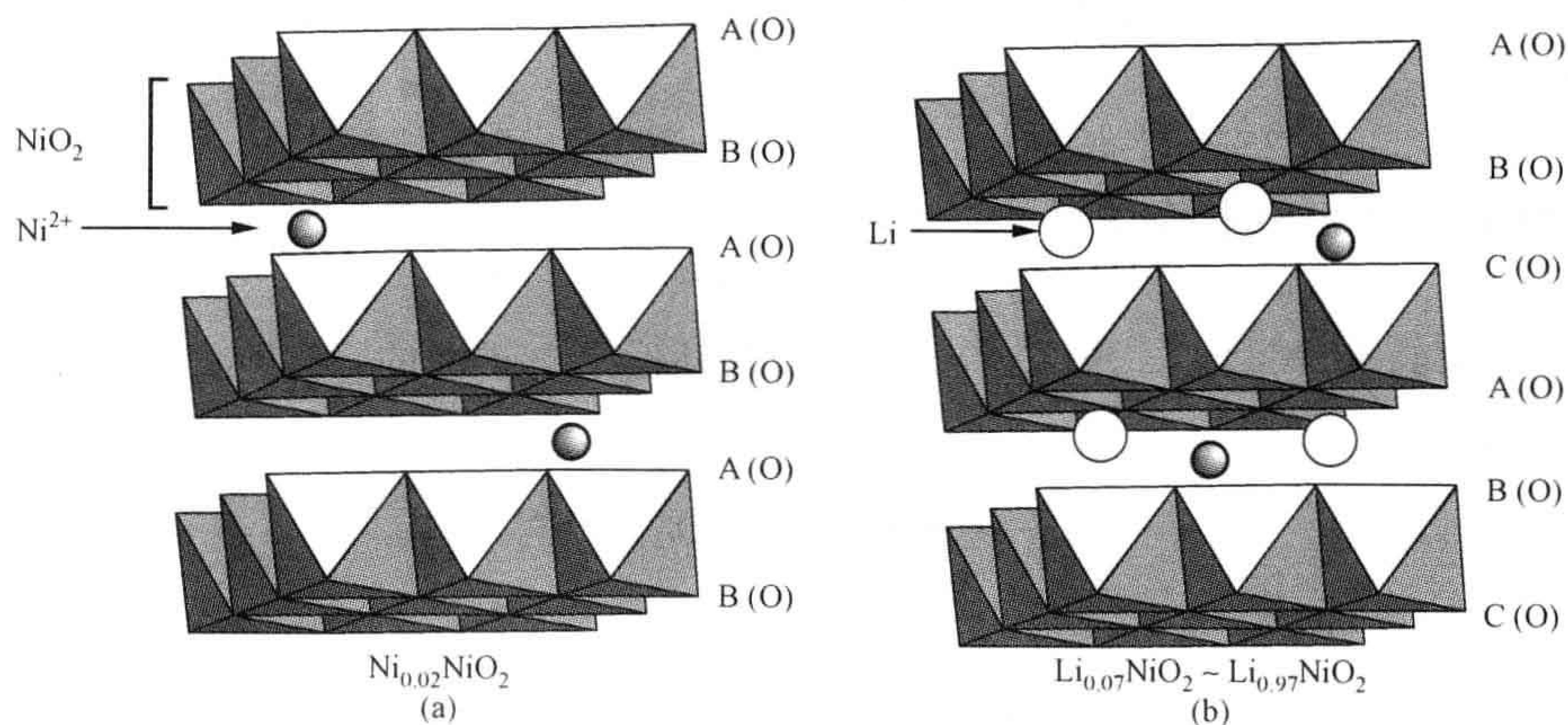


图 8.14 组成为 $Li_{1-y}Ni_{1+y}O_2$氧化物的层状结构

(a) $Li_{1.02}O_2$中氧原子取六方…ABAB…次序;(b) 名义组成在 $Li_{0.07}NiO_2$～$Li_{1.0}NiO_2$之间的氧原子取立方…ABCABC…次序。

实际上,在氧化条件下,作为阴极材料 $Li_x(Co,M)O_2$ 和 $Li_x(Ni,M)O_2$ 的缺陷结构是非常复杂的。例如,在阴极条件下,Fe^{3+} 替代掺杂镍酸锂 $Li_x(Ni,Fe)O_2$ 的氧化导致了Fe^{4+}和Ni^{4+}的形成。通过 Fe^{3+}、Ni^{3+}、Fe^{4+} 和Ni^{4+}之间快速电荷跳跃产生了导电性,其平均电荷为$Fe^{3+\delta}$和$Ni^{3+\delta}$。这些固体仍然是目前的研究对象。

8.7.3　钙钛矿型结构氧化物的受主掺杂

杂质正离子进入钙钛矿型结构氧化物的一种亚晶格中，以可控的方式改变另一种正离子亚晶格、氧亚晶格或二者中的缺陷。通常，这些材料在电子补偿和离子补偿之间存在冲突，而且掺杂可以导致材料显示出非常大的离子的和电子的电导率。

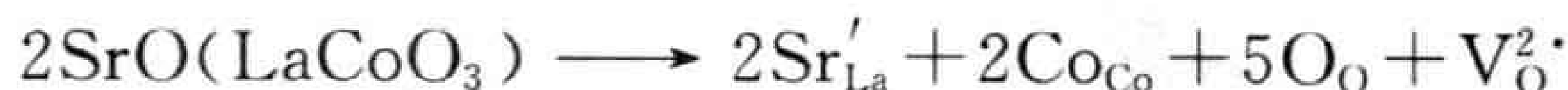
382

因为这个原因，具有钙钛矿型结构的氧化物作为燃料电池和相关器件的阴极材料，已经被广泛研究。在还原条件下，这些材料必须是稳定的，且能输运电子和离子。因为钙钛矿有趋向在低氧分压下显示 n 型导电性，在高氧分压下显示 p 型导电性，所以主要任务是在期望的氧分压范围内改变总电导率中氧离子电导的贡献。这经常是通过选择掺杂来实现；施主杂质将产生正离子空位、负离子间隙或电子，而受主掺杂将产生正离子间隙、负离子空位或空穴。

1. A 位替代

钙钛矿 $LaCoO_3$ 中 A 位掺杂已经得到了广泛研究。当在空气中制备时，相应于名义的离子分布 $La^{3+}Co^{3+}O_3$，该相实际上是化学计量的，尽管氧的损失可以通过改变氧分压和温度来实现(参见第 7.3 节)。用碱土金属正离子(典型的是 Sr^{2+})替代 La^{3+} 离子容易实现 A 位的受主掺杂。这种受主替代的补偿方式有：(a) 正离子间隙，(b) 阴离子空位，或(c) 空穴。

当引入的正离子很大时，正离子间隙的形成几乎是不可能的，使其形成负离子空位：

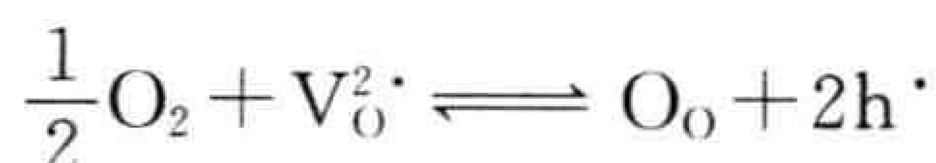


$$2SrO(LaCoO_3) \longrightarrow 2Sr'_{La} + 2Co_{Co} + 5O_O + V_O^{2\cdot}$$

氧空位的浓度是 Sr 掺杂浓度的一半，即

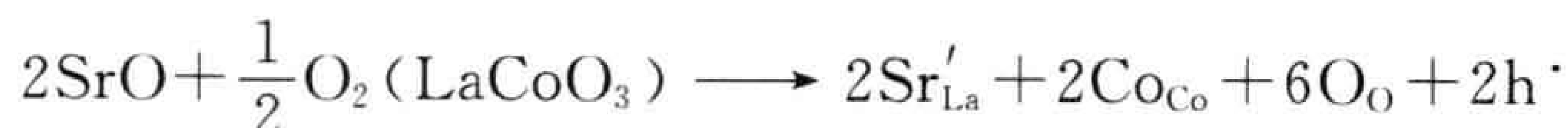
$$[Sr'_{La}] = 2[V_O^{2\cdot}]$$

然后，该相的组成是 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-x/2}$。如果补偿是电子性的，可以想象，空位被气氛中的氧所填充。



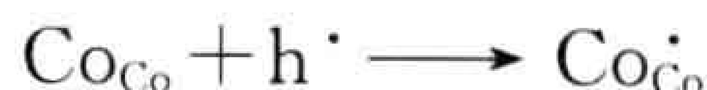
$$\frac{1}{2}O_2 + V_O^{2\cdot} \rightleftharpoons O_O + 2h^{\cdot}$$

即



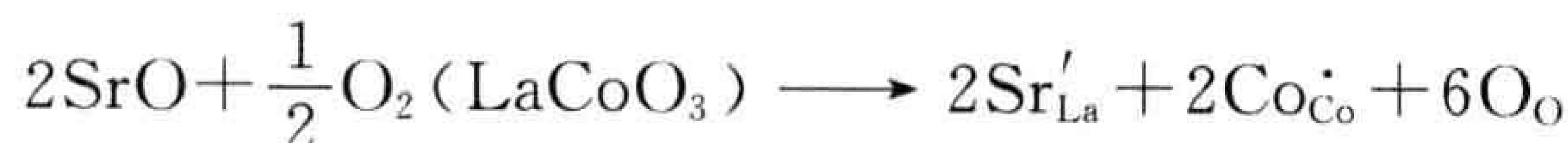
$$2SrO + \frac{1}{2}O_2(LaCoO_3) \longrightarrow 2Sr'_{La} + 2Co_{Co} + 6O_O + 2h^{\cdot}$$

因此空穴数等于掺杂浓度。存在空穴局域在 Co 原子上的可能性：



$$Co_{Co} + h^{\cdot} \longrightarrow Co_{Co}^{\cdot}$$

即



$$2SrO + \frac{1}{2}O_2(LaCoO_3) \longrightarrow 2Sr'_{La} + 2Co_{Co}^{\cdot} + 6O_O$$

383

离子 $Co^{\cdot}$ 相应于 Co^{4+}，而 Co^{4+} 离子的数等于掺杂 Sr^{2+} 的数。该反应可以被认为是钙钛矿型结构相 $LaCoO_3(Co^{3+})$ 和 $SrCoO_3(Co^{4+})$ 间的一种固溶体的形成过程。

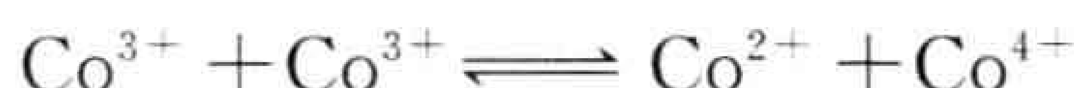
化学式可以写为$La_{1-x}Sr_xCo_{1-x}^{3+}Co_x^{4+}O_3$。

注意可以写出其他平衡关系，包括歧化的情况：



$$2Co_{Co} \rightleftharpoons Co_{Co}' + Co_{Co}^{\cdot}$$

即



$$Co^{3+} + Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+} + Co^{4+}$$

这些可能情况中哪一个更有可能，可由实验来回答。在$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$中，对于两种可能的缺陷 $V_O^{2\cdot}$ 或者$Co_{Co}^{\cdot}$，能够画出锶含量 x 与氧含量 $3-\delta$ 之间的曲线，并与实验测量的结果进行比较，实验结果显示，在两种缺陷类型中空位是主要的(图 8.15)。该材料是混合型导体。

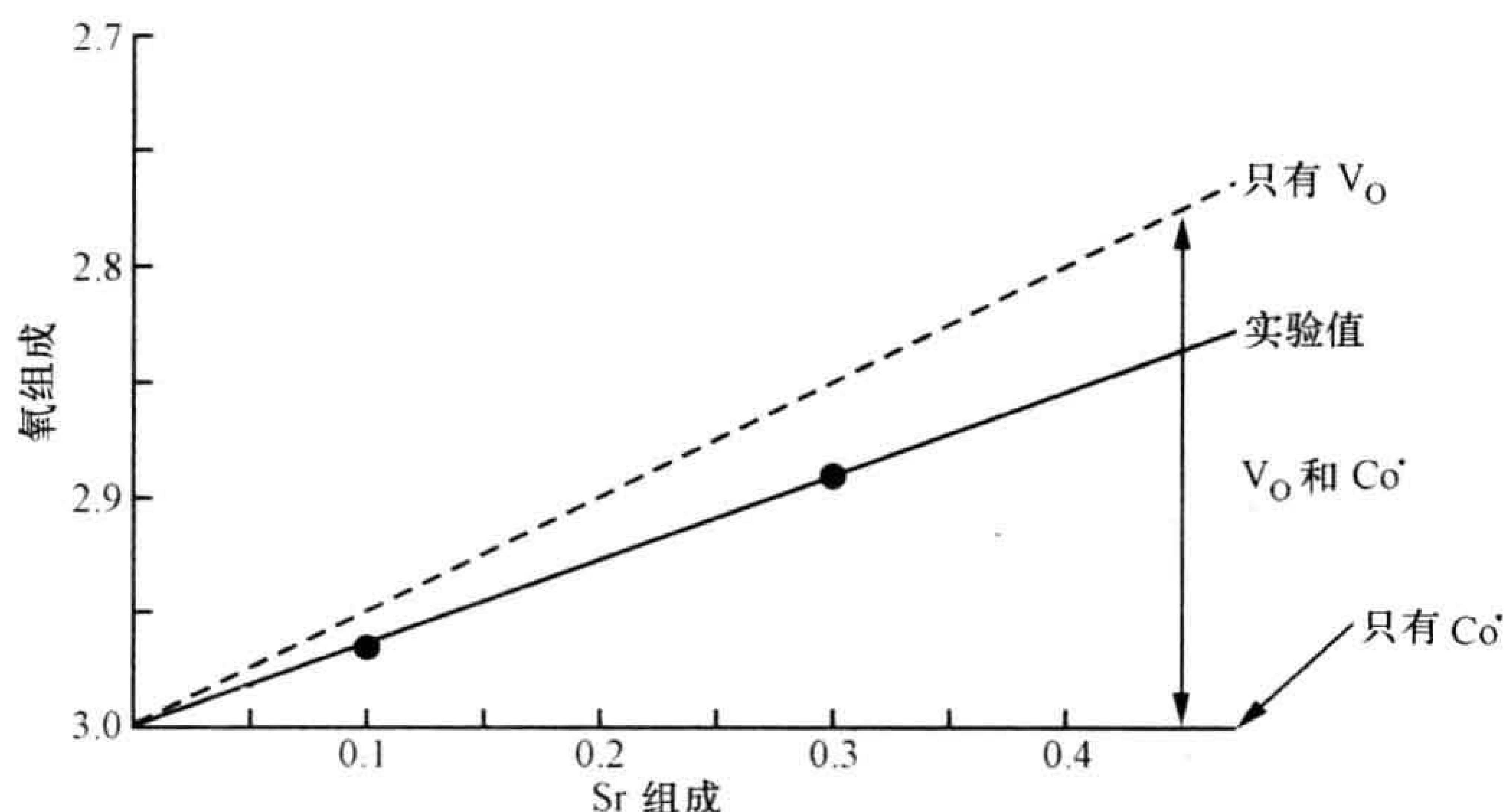


图 8.15　对于$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$，计算得到的组成与氧化学计量的曲线

[两个实验点数据来自于 A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, and A. Y. Zuev, Thermodynamics, Defect Structure and Charge Transfer in Doped Lanthanum Cobaltites: An Overview, *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 517—537(2006)。]

在较高氧分压下制备会增加空穴($Co_{Co}^{\cdot}$)浓度，在较低分压下会增加空位($V_O^{2\cdot}$)的浓度。样品中实际的缺陷数量与温度、氧分压和样品冷却速度有关。

2. B位替代　**384**

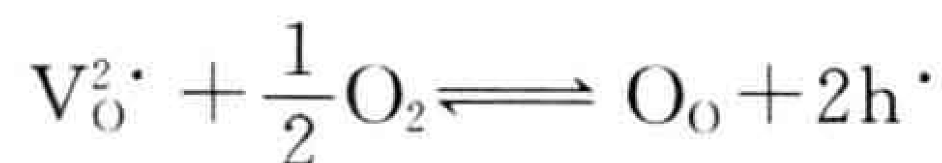
为了制备混合型导体，一般绝缘性钙钛矿 $SrTiO_3$ 的受主掺杂已经被广泛研究。用较低价的受主正离子如 Fe^{3+} 替代部分 Ti^{4+}，由于大大增强了 O^{2-} 的迁移，从而导致总电导率提高。

该替代反应可以写为



$$Fe_2O_3(SrTiO_3) \longrightarrow 2Sr_{Sr} + 2Fe_{Ti}' + 5O_O + V_O^{2\cdot}$$

通过写出可能的缺陷形成方程，便可以得到电导率在整个分压范围内怎样变化的思路。在高氧压下，氧空位将趋于被填充：　**385**



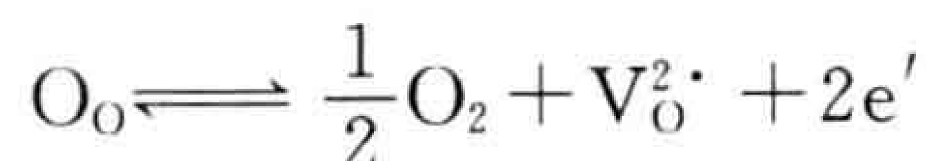
$$V_O^{2\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O_O + 2h^{\cdot}$$

$$K_o = \frac{[h^{\cdot}]^2}{[V_O^{2\cdot}]p_{O_2}^{1/2}}$$

电导率将与空穴浓度成正比，即

$$\sigma \propto [h^{\cdot}] \propto p_{O_2}^{1/4}$$

在低氧压下，将趋于产生更多的空位：



$$O_O \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + V_O^{2\cdot} + 2e'$$

$$K_r = [e']^2[V_O^{2\cdot}]p_{O_2}^{1/2}$$

电导率将与电子浓度成正比，即

$$\sigma \propto [e'] \propto p_{O_2}^{-1/4}$$

由此便可估计出电导率随氧分压变化的方式（图 8.16a）。实验数据(图 8.16b)与这些想法完全一致。

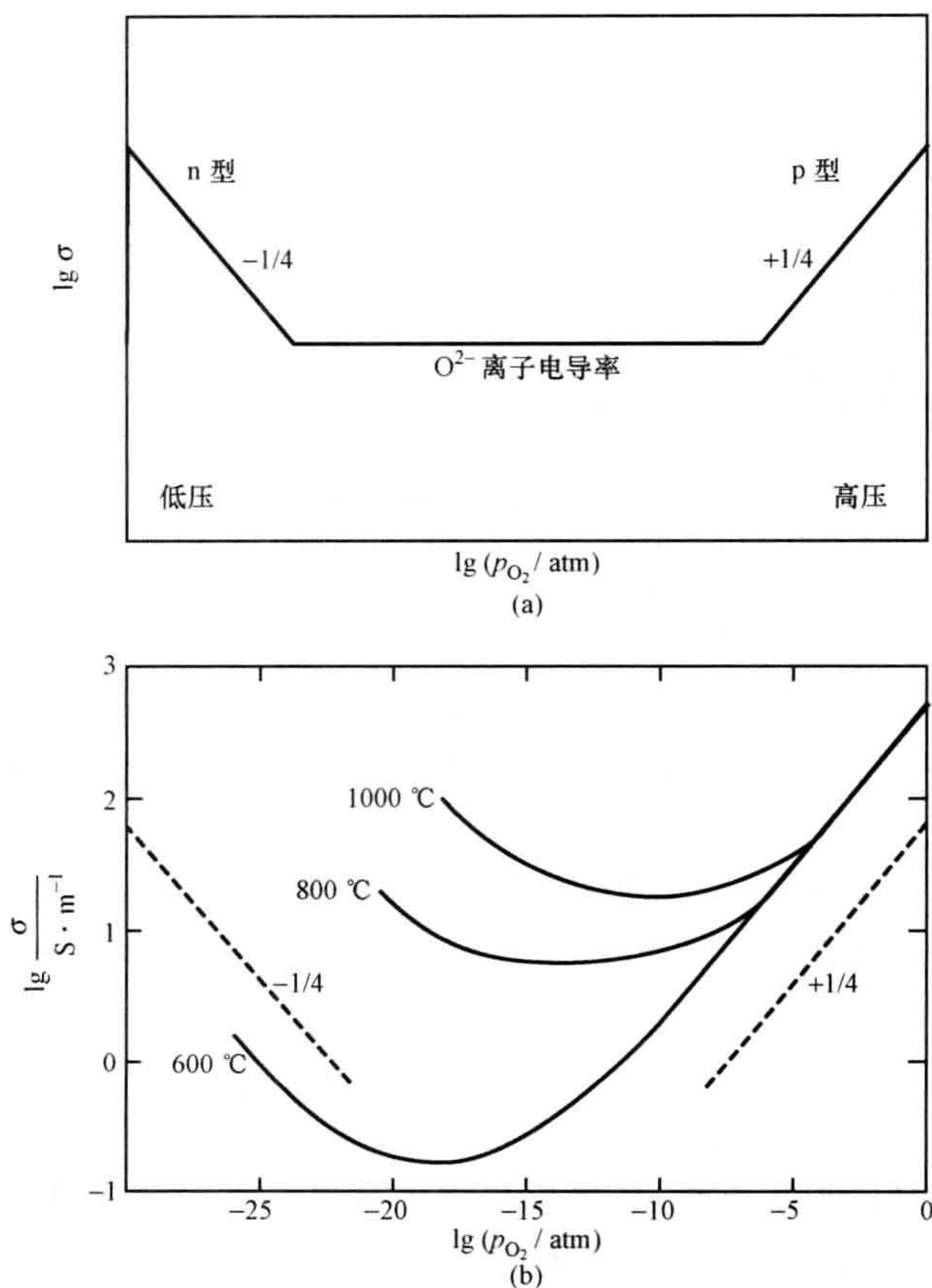


图 8.16　$SrTi_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$的混合电导率

(a) 电导率的变化示意；(b) $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$的实验电导率。[数据改编自 S. Steinsvik, R. Bugge, J. Gjønnes, J. Taftø, and T. Norby, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 969—979 (1997)。]

8.8 混合型质子/电子导体

8.8.1 混合型质子导体

在钙钛矿型结构氧化物中，受主掺杂使材料产生一定数量的空位，这些空位在湿润的气氛中起质子导体的作用(参见第 6.9 节)。此外，该掺杂的材料一般为 p 型半导体。这意味着在湿润的气氛中，有混合电导的可能，其中涉及三个载流子(H^+、O^{2-} 和 $h^{\cdot}$)。如果考虑电子，则有四个载流子。

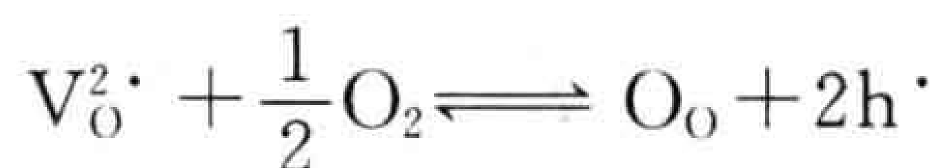
这种情况可以用受主掺杂钙钛矿型结构 $SrZrO_3$ 来解释，用 Y^{3+} 替代 Zr^{4+}，获得体系的组成为 $SrZr_{1-x}Y_xO_{3-0.5x}$。掺杂反应可以写为



$$2SrO + Y_2O_3(SrZrO_3) \longrightarrow 2Sr_{Sr} + 2Y'_{Zr} + 5O_O + V_O^{2\cdot}$$

掺杂浓度一般使 $x=0.05\sim0.2$。

成功的掺杂材料一般是 p 型半导体。它出现在气氛氧与氧空位相结合时，因此



$$V_O^{2\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O_O + 2h^{\cdot}$$

当暴露在水蒸气中时，氧空位也可以与之反应形成 OH^-：

386



$$O_O + V_O^{2\cdot} + H_2O \longrightarrow 2OH_O^{\cdot}$$

获得的相是良好的质子导体。总电导率来自氧离子、质子和空穴：

$$\sigma(总) = \sigma(O^{2-}) + \sigma(H^+) + \sigma(h^{\cdot})$$

它们中每一个的贡献都与温度有很大关系。

这些离子的迁移数可以用一个固态电解质确定。通过氧传导的电池的电压可以用 Nernst 方程表示(参见第 6.8.3 节)：

$$E = -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right) = -\left(\frac{RT}{4F}\right)\ln\left[\frac{阳极氧气压(低)}{阴极氧气压(高)}\right]$$

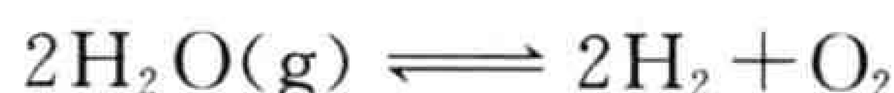
相似地，通过氢传导的电池电压也可以用 Nernst 方程表示：

$$E = -\left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left(\frac{p'_{H_2}}{p''_{H_2}}\right) = -\left(\frac{RT}{2F}\right)\ln\left[\frac{阳极氢气压(低)}{阴极氢气压(高)}\right]$$

如果电解质同时传导这两种离子，则方程变为

$$E = t_O\left(\frac{-RT}{4F}\right)\ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right) - t_H\left(\frac{-RT}{2F}\right)\ln\left(\frac{p'_{H_2}}{p''_{H_2}}\right)$$

这里 t_O 和 t_H 分别是氧离子和氢离子的迁移数。式中的减号“－”表示离子输运的方向是相反的。实际上，在水蒸气下更方便，且有下列平衡：



$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

所以，

$$E=t_{O}\left(\frac{-RT}{4F}\right)\ln\left(\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}}\right)-t_{H}\left(\frac{-RT}{2F}\right)\ln\left(\frac{p'_{H_2O}}{p''_{H_2O}}\right)$$

387

因此，与电池电压一起进行总电导率的测量便可以确定离子的迁移数(图8.17)。结果表明，在较低温度下质子电导是最重要的；在中等温度下，氧离子电导是主要的；在高温下，变为以空穴电导为主的离子导体。在这些温度之间，大约为350 ℃时，固体是 H^- 和 O^{2-} 混合型导体；在温度大约为650 ℃，固体是空穴和 O^{2-} 混合型导体。

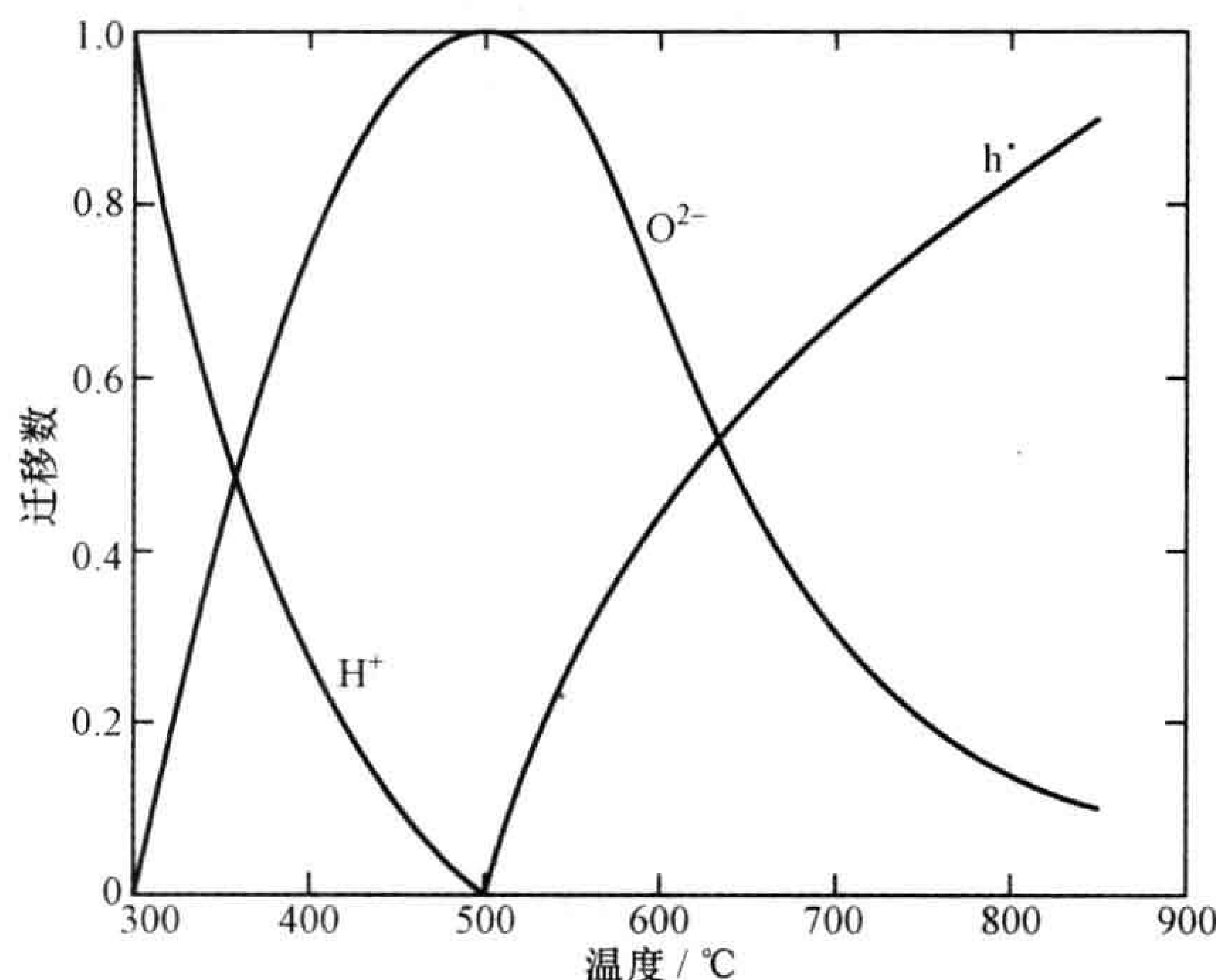


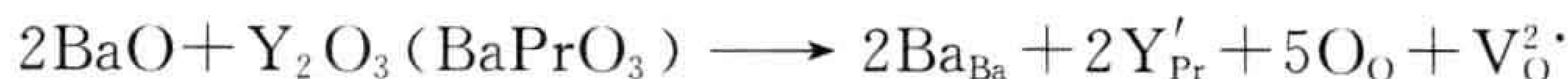
图 8.17　$SrZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ 中 H^+、O^{2-} 和 $h^{\cdot}$ 的迁移数变化的图解表示
[数据改编自 P. Huang and A. Petric, *J. Mater. Chem.*, **5**, 53—56 (1995)。]

8.8.2　混合型质子电导的布劳沃图

要想用图解方式表示混合型质子电导率，需要考虑许多因素。与固体的行为有关的因素有温度、掺杂浓度、氧分压、氢或水蒸气的分压。因此，在混合型质子导体中缺陷的浓度用布劳沃图表示，需要四维参数描述。如果考虑两个变量，经常是温度和掺杂浓度保持不变，可以采用三维图来表示(图8.18a)。如果考虑三个变量保持不变，则用上述多维图的二维截面表示会更清楚(图8.18b～d)。

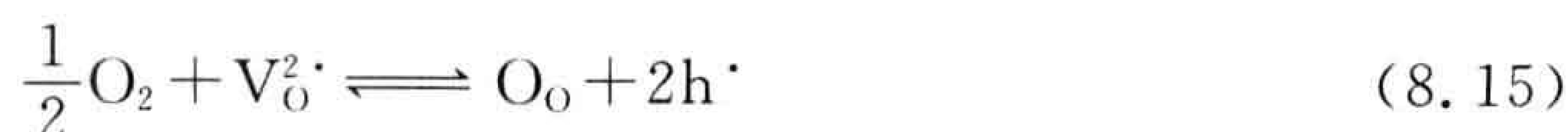
布劳沃图方法可以钙钛矿型结构氧化物 $BaYb_xPr_{1-x}O_3$ 为例进行说明，它作为固体燃料电池的阴极材料具有潜在的应用价值。母相是 $Ba^{2+}Pr^{4+}O_3$，掺杂剂 Y_2O_3 加入可以产生一些空位：

388



$$2BaO+Y_2O_3(BaPrO_3)\longrightarrow 2Ba_{Ba}+2Y'_{Pr}+5O_O+V_O^{2\cdot}$$

空位可以与氧气反应生成空穴：



$$\frac{1}{2}O_2+V_O^{2\cdot}\rightleftharpoons O_O+2h^{\cdot}\qquad(8.15)$$

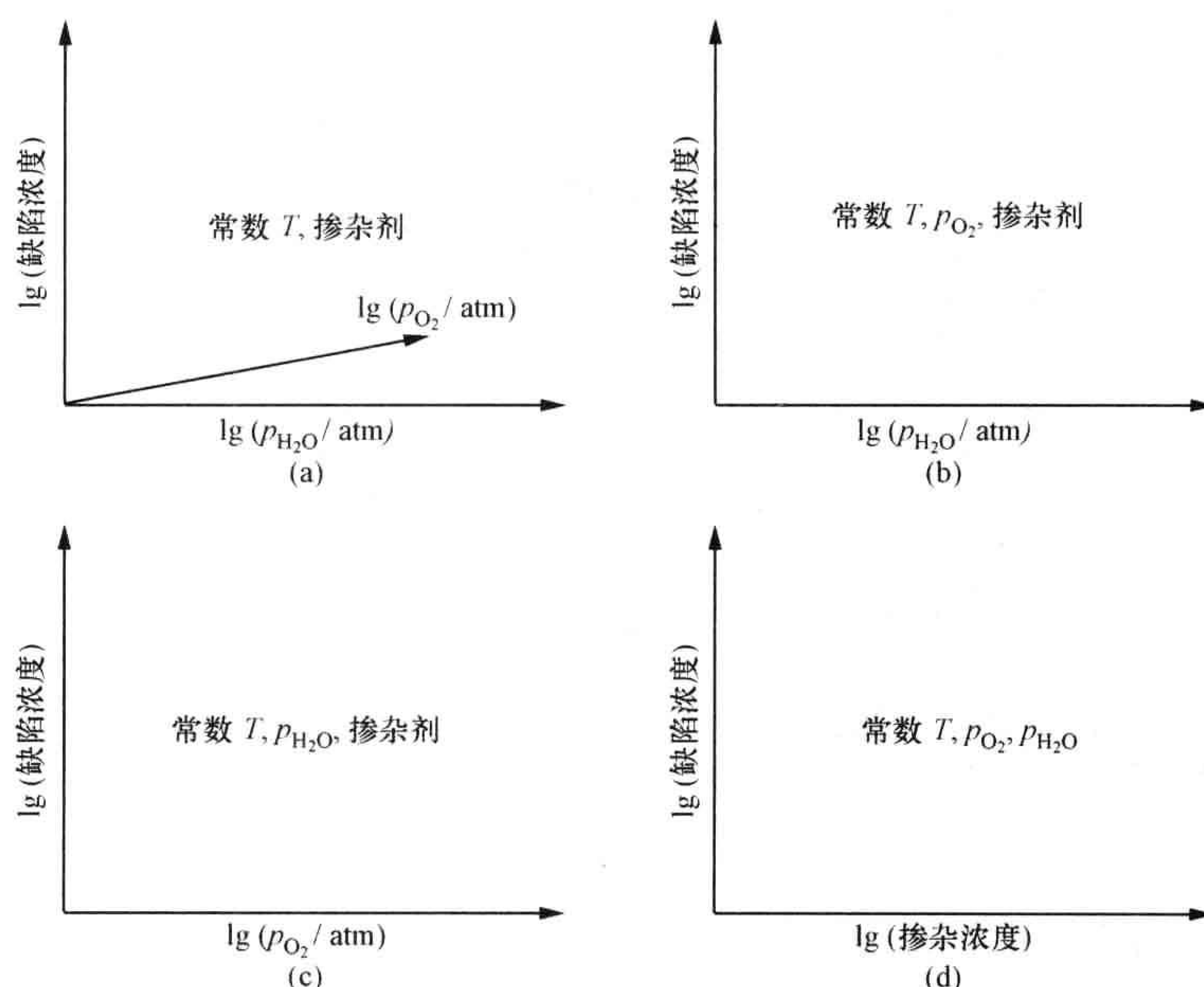


图 8.18 在布劳沃图上，混合质子导体中缺陷浓度的图解表示

(a) 两个变量固定的三维图；(b)～(d)三个变量固定的二维图

或者与水蒸气反应生成羟基：



$$O_O + V_O^{2\cdot} + H_2O \longrightarrow 2OH_O^{\cdot} \tag{8.16}$$

Pr^{4+}离子很容易被还原成Pr^{3+}，这可以用电学平衡来考虑：



$$Pr_{Pr} \rightleftharpoons Pr'_{Pr} + h^{\cdot} \tag{8.17}$$

方程(8.15)～(8.17)被认为是布劳沃图的基本方程。在潮湿的条件下掺杂固体中的缺陷由 $V_O^{2\cdot}$、$OH_O^{\cdot}$、$h^{\cdot}$、Y'_{Pr}、Pr'_{Pr}组成。电中性方程为

389

$$2[V_O^{2\cdot}]+[OH_O^{\cdot}]+[h^{\cdot}]=[Y'_{Pr}]+[Pr'_{Pr}] \tag{8.18}$$

通过这些方程可以构建布劳沃图(图 8.19)。

8.8.3 混合型电导的电荷载流子图形表示

表示缺陷浓度的布劳沃图可以进一步用来讨论哪些缺陷类型支配着导电过程。与使用甫尔拜图研究腐蚀的情况类似，本节讨论的图形表示可以获得固体的电导行为。在质子混合型导体中，重要的电导区域是空穴电导、氧离子电导、质子电导起作用的区域。指出这些区域具有一定的任意性，一个方便的办法是区域内任一缺陷的迁移数超过 0.5。与布劳沃图一样，这些区域是温度、掺杂浓度、氧和氢或者水蒸气分压的函数。

用钙钛矿型结构的质子电导氧化物$BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_{3-\delta}$可以说明该方法。经研

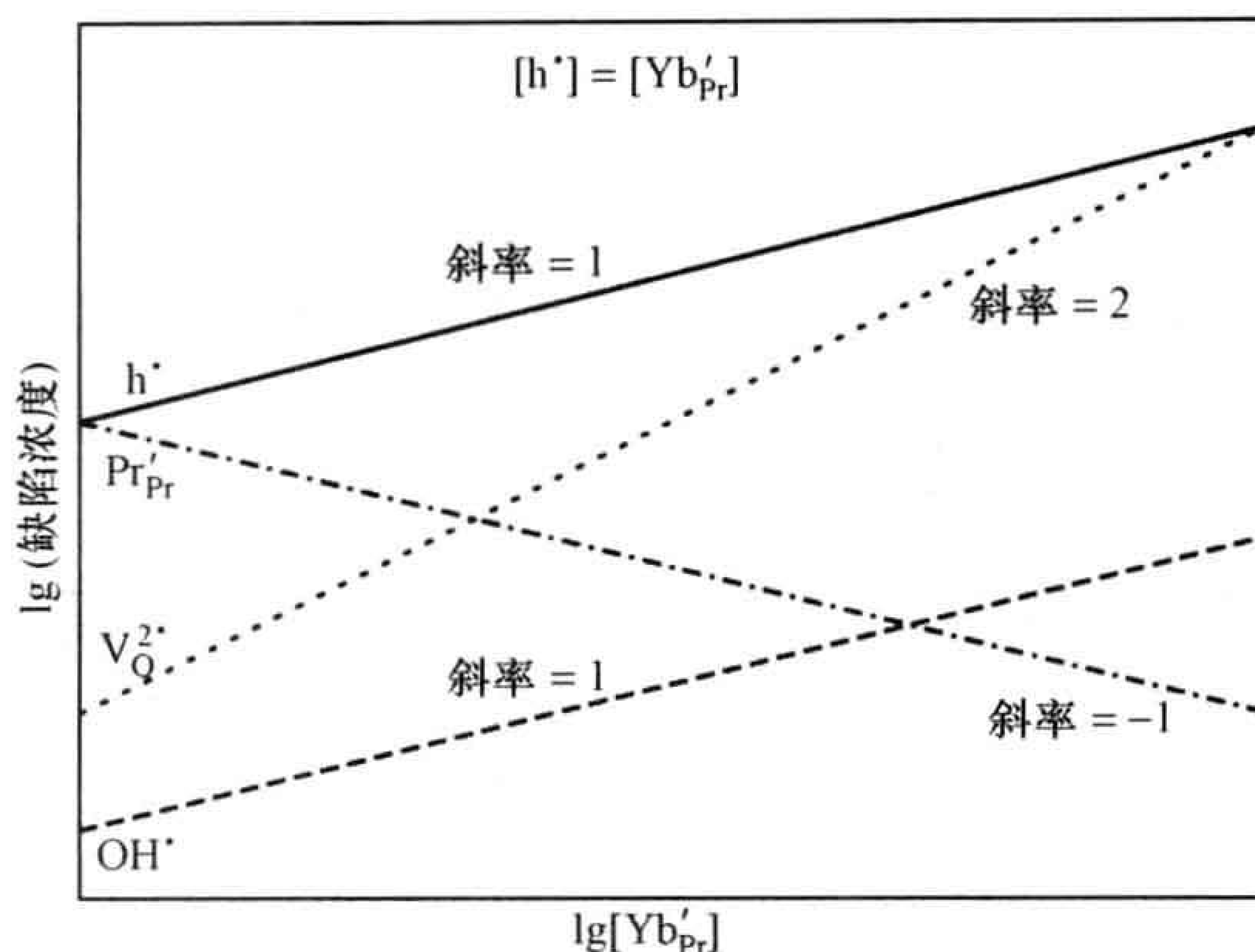


图 8.19　一定温度、水蒸气和氧压下，$BaPr_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$中缺陷浓度与掺杂浓度关系图解
所用的电中性公式为$[h^{\cdot}]=[Yb'_{Pr}]$。[数据改编自 S. Mimuro, S. Shibako, Y. Oyama, K. Kobayashi, T. Higuchi, S. Shin, and S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, **178**, 641—647(2007)。]

究，该材料可用于固体氧化物燃料电池、氢传感器和氢泵，以及催化剂等。这与前面描述的 $BaPrO_3$ 氧化物是相似的。主相是$Ba^{2+}Zr^{4+}O_3$，掺杂三价的 Y^{3+} 导致氧空位的形成，氧空位可以部分地被与周围的氧反应而填充，产生一定数量空穴，或者与水蒸气反应导致质子电导：

390



$$2BaO+Y_2O_3(BaZrO_3)\longrightarrow 2Ba_{Ba}+2Y'_{Zr}+5O_O+V_O^{2\cdot}$$

空位可以与氧气反应生成空穴：



$$\frac{1}{2}O_2+V_O^{2\cdot}\rightleftharpoons O_O+2h^{\cdot} \tag{8.15}$$

或者与水蒸气反应生成羟基：



$$O_O+V_O^{2\cdot}+H_2O\longrightarrow 2OH_O^{\cdot} \tag{8.16}$$

掺杂固体在潮湿条件下的缺陷由 $V_O^{2\cdot}$、$OH_O^{\cdot}$、$h^{\cdot}$、Y'_{Zr}组成。当有关固体的电导率被测量后，针对那些以某一种电导物种占支配地位的区域便可以进行图解表示(图 8.20)。在这种表示中，电导区域被线划界，该线描画的轨迹表示一个缺陷对的迁移数是相等的，且都等于 0.5(利用描画占支配地位的缺陷物种区域的方式，类似图可以同样地画出)。

主要以氧离子电导的区域和主要以空穴电导的区域的边界是由方程(8.15)确定的。在该平衡下，并没有水蒸气介入，因此边界将不受氢分压影响，边界走向平行于横轴，与氧分压轴相交于导致电导率关系为 $t(O^{2-})=t(h^{\cdot})=0.5$ 的缺陷浓度位置。主要以质子电导的区域和主要以空穴电导的区域的边界是由方程(8.16)确定的。在平衡下，并没有氧气介入，因此边界将不受氧分压的影响，边界平行于纵轴，与氢分压轴相交于导致电导率关系为 $t(H^+)=t(h^{\cdot})=0.5$ 的缺陷浓度位置。

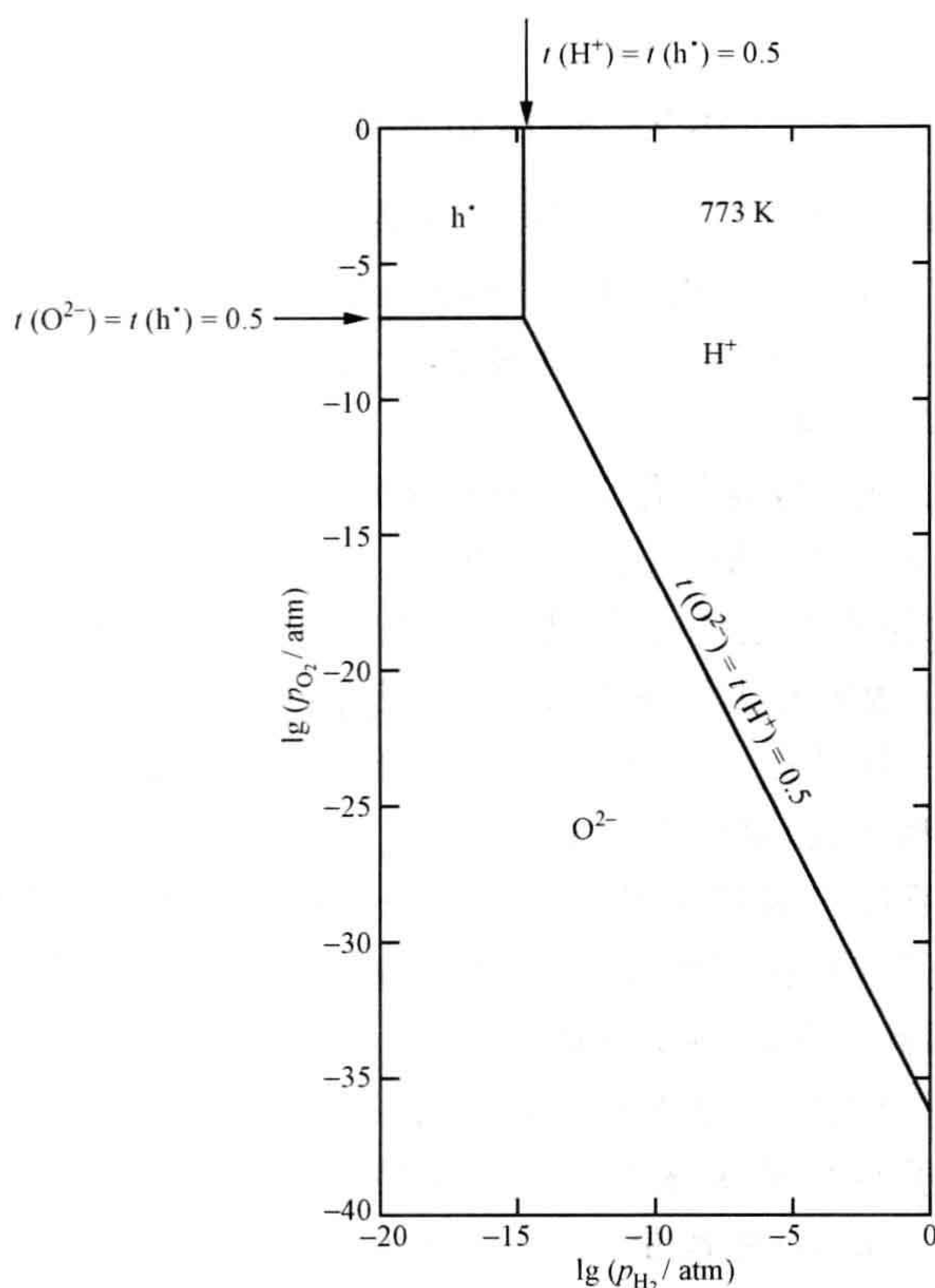


图 8.20　温度为 773 K 时，混合型导体$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$中电导的电荷载流子图解

图中不同区域表示一种载流子(物种)如 H^+、O^{2-} 或 $h^{\cdot}$ 起支配作用的区域。边界为 t(载流子)=0.5 的轨迹。[数据改编自 K. Nomura and H. Kageyama, *Solid State Ionics*, **178**, 661—665 (2007)。]

主要以氧电导的区域和主要以质子电导的区域之间的边界与方程(8.15)和(8.16)两者有关，并由以下反应给出：



$$\frac{1}{2}O_2 + 2V_O^{2\cdot} + H_2O \longrightarrow 2OH_O^{\cdot} + 2h^{\cdot} \qquad (8.19)$$

因为这个方程涉及水蒸气和氧，该边界与轴存在一定夹角。边界可由电导率关系 $t(H^+) = t(O^{2-}) = 0.5$ 画出。

这个图清楚地显示出在特定温度下的情况，因此常常用来决定最重要的电导机制。对于其他温度，必须要构建类似的图形表示，当把这些图形按温度从低到高堆叠时，就可以用三维方式表达起支配作用的电导机制随温度的变化。也需要去构建其他掺杂浓度下的一系列图形。

391

8.9　补偿机制的选择

用异价杂质掺杂固体有几种方式可以保持电荷平衡。并没有简单的方式确定哪种补偿机制成立，或者哪种机制在所有的掺杂范围内成立。然而，仍然有一些定量的应用准则，尤其是对于氧化物。主要的机制将与晶格中被替代的正离子被氧化或还原的难易程度有关。

1. 基体正离子既不容易氧化也不容易还原[第 1 族金属（Na_2O 等），第 2 族金属（MgO 等），第 3 族金属（Al_2O_3、Sc_2O_3 等）]。在这种情况下，施主（高价）和受主（低价）掺杂将采取结构补偿的方式，即被间隙原子补偿或者被空位补偿。

392

2. 基体正离子很容易被氧化和还原[过渡金属（Fe_2O_3、Mn_2O_3 等等）]。在施主（较高价）和受主（较低价）这两种掺杂情况下，电子补偿（施主电子和受主空穴）比结构补偿（空位和间隙）更可能发生。

3. 主体正离子很容易被氧化，但是不容易被还原（过渡金属 Cr_2O_3、NiO 等等）。在这种情况下，施主（较高价）掺杂将采取结构补偿的方式。受主掺杂最可能导致空穴补偿。因此存在许多反对称性掺杂。施主掺杂将产生无色绝缘体相，而受主掺杂将产生一个黑色半导体或者金属相。

4. 基体正离子不容易被氧化，但是容易被还原（过渡金属 TiO_2、Nb_2O_5 等等）。在这种情况下施主（较高价）掺杂将导致电子补偿，而受主（较低价）掺杂将导致结构补偿。因此在掺杂中存在很大的反对称性，与准则 3 的方向相反。受主掺杂将产生无色绝缘体相，而施主掺杂将产生一个黑色半导体或者金属相。

这些准则并不是一成不变的，而应该看成是一个一级近似。较为定量的分析必须采用更严格的方法。一个可行的方法是用原子模拟或者量子力学理论计算化合物的缺陷形成能。这些缺陷形成能可以代入到类似于描述简单缺陷数量的公式中（参见第 2 章）：

$$n_d = N\exp\left(\frac{-\Delta g_d}{kT}\right)$$

式中，n_d 是缺陷数；N 是支持缺陷存在原子位置数；Δg_d 是缺陷形成的 Gibbs 自由能。这样，就可以比较各种缺陷数量的相对大小。

作为掺杂浓度、氧分压或者温度的函数，出现的缺陷种类变化可以用关联各种缺陷数量的多项式方程的解来决定。在许多情况下，可以满足布劳沃近似。总的来说，与实验数据的比较是有必要的。

8.10 引言问题的解答

✦什么是施主杂质和受主杂质？

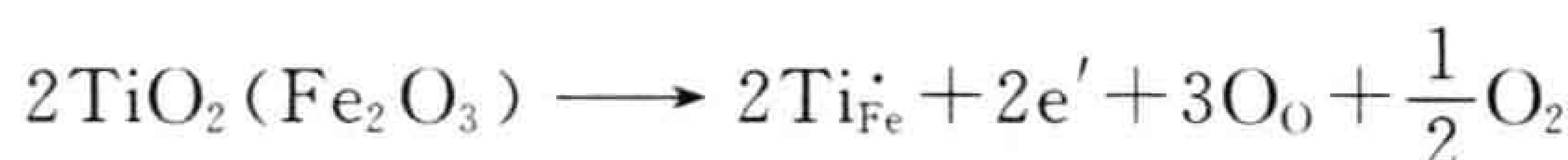
倾向于提供电子和增强本征 n 型半导体行为的异价添加物经常被称为施主杂质；而倾向于给出一些可以迁移的空穴和增强 p 型半导体行为的异价添加物经常被称为受主杂质。以这种方法在晶体中产生电子缺陷的过程被称为价态诱导。

施主杂质是一种比基体中离子价态更高的杂质离子。例如，当少量的Nb_2O_5掺入TiO_2，Nb^{5+}替代Ti^{4+}。这个例子中，施主物种带有效的正电荷，$Nb_{Ti}^{\cdot}$。 393

受主杂质是一种比基体中离子价态更低的杂质离子。例如，当少量的Al_2O_3掺入TiO_2，Al^{3+}替代Ti^{4+}。这个例子中，受主物种带有效的负电荷，Al_{Ti}'。

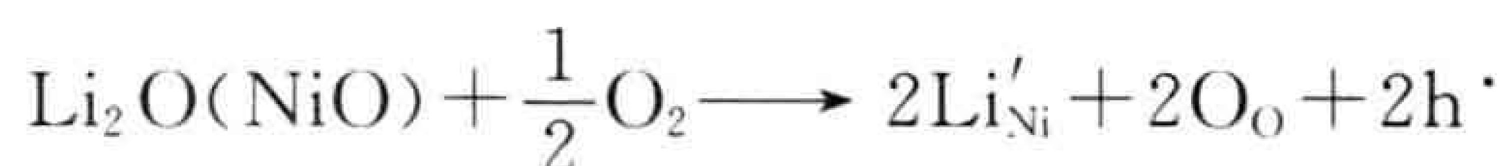
✦负温度系数(NTC)热敏电阻随温度如何变化？

杂质掺杂过渡金属氧化物可以制备出负温度系数(NTC)热敏电阻。施主掺杂，例如用TiO_2 掺杂Fe_2O_3，生成 n 型热敏电阻。可能的机制是形成电子：



$$2TiO_2(Fe_2O_3) \longrightarrow 2Ti_{Fe}^{\cdot}+2e'+3O_O+\frac{1}{2}O_2$$

受主掺杂，例如 Li_2O 掺杂 NiO，导致空穴的产生，形成 p 型热敏电阻。



$$Li_2O(NiO)+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2Li_{Ni}'+2O_O+2h^{\cdot}$$

这些材料经常被描述为跳跃型半导体，迁移率是与释放电子所需要的能量之间成指数关系，因此电阻随温度按指数减少。因此，热敏电阻 R 经常被写为

$$R_T=R_{T_0}\exp\left[\frac{\beta(T_0-T)}{T_0T}\right]$$

式中，R_T 是在温度 T(K)时的电阻；β 是热敏电阻常数，是 R_T 与 T 之间曲线的斜率；R_{T_0} 是特殊参考温度 T_0(K)时的电阻。

✦什么叫混合型导体？

混合型导体是总电导率由电子分量和离子分量组成的固体，电子分量和离子分量都对总电导率有相当的贡献。混合型导体有许多有意义的应用，如燃料电池、蓄电池、电致变色器件、气体分离膜或者碳氢氧化物。

混合型导体可以通过许多方式获得。方法一：由于层状结构特征，具有高离子电导材料经过结构改性，变成电子导电性。方法二：杂质能够进入晶格，诱导出电子和离子缺陷，以便产生混合型导电基体。 394

用于锂电池的阴极材料 Li_xCoO_2 是一个层状结构混合型导体的例子。在这个固体中，因为Li^+离子在电子电导的CoO_2 层片之间迁移，使其具有离子电导分量。通过掺杂产生有效的混合型导体可以用$Ce_{1-x}Pr_xO_2$ 氧化物来说明。这种固体还

原可以产生氧空位和Pr^{3+}离子。在这些固体中电子电导机制被认为是电子在Pr^{4+}离子和Pr^{3+}离子之间跳跃，而离子电导实质上是 O^{2-} 离子的空位扩散。

问题和练习

快速测验

1. 受主掺杂不会被下面哪一种补偿？
(a) 间隙正离子；
(b) 负离子空位；
(c) 电子。

2. Al^{3+}替代$MgMn_2O_4$ 中的Mn^{3+}离子是：
(a) 施主掺杂；
(b) 受主掺杂；
(c) 既不是施主掺杂也不是受主掺杂。

3. 当一个施主或者一个受主被掺入氧化物中，必定发生变化的是：
(a) 电中性方程；
(b) 电子平衡方程；
(c) 点缺陷平衡方程。

4. 每一个Sr^{2+}离子掺进 La_2CuO_4 产生：
(a) 一个电子；
(b) 一个空穴；
(c) 一个Cu^{2+}空位。

5. 为了使金属氧化物$LiTi_2O_4$ 成为绝缘体，需要掺杂：
(a) Li^{+}；
(b) Mg^{2+}；
(c) Mn^{3+}。

6. 在铜酸盐超导体 $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$中电荷储存层是：
(a) BaO Ca BaO;
(b) BaO Hg BaO;
(c) BaO Cu BaO。

395

7. 在 $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$中混合型电导对应的主要缺陷是：
(a) $Pr'_{Ce}+Ce'_{Ce}$；
(b) $V_{O}^{2\cdot}+Ce'_{Ce}$；
(c) $V_{O}^{2\cdot}+Pr'_{Ce}$。

8. 层状材料 Li_xNiO_2 在电池中用作：

(a) 阳极；

(b) 阴极；

(c) 电解液。

9. 在干燥的空气中，质子混合导体 $SrZr_{1-x}Y_xO_3$ 是：

(a) p 型半导体；

(b) n 型半导体；

(c) 绝缘体。

10. 下面哪种掺杂能将无色的绝缘 TiO_2 变成蓝黑色半导体？

(a) Nb^{5+}；

(b) Hf^{4+}；

(c) Li^{+}。

计算和问题

1. 写出以下对应的缺陷方程：(a) 在 TiO_2 中掺杂 Al_2O_3；(b) 在 TiO_2 中掺杂 Nb_2O_5；(c) 在 Mn_3O_4 中掺杂 NiO；(d) 在 MgO 中掺杂 Cr_2O_3；(e) 在 Nb_2O_5 中掺杂 Fe_2O_3。

2. 热敏电阻材料 $MgGaMnO_4$ 的电导率与温度的关系列在下表中，估算热敏电阻常数 β。

电导率/$(S \cdot m^{-1})$	温度/1000 K
8.21	1
0.674	1.35
0.0184	2.0
3.04×10^{-3}	2.23
1.12×10^{-3}	2.5
3.06×10^{-5}	3.25

数据改编自 A. Veres et al., *Solid State Ionics*, **178**, 423—428(2007)。

3. 写出方程(8.13)和(8.14)确切的多项式形式，这里 Schottky 缺陷比电子缺陷更重要，$K_S=10^{40}$ 缺陷 · m^{-3}，$K_e=10^{32}$ 缺陷 · m^{-3}，$D_M=10^{25}$ 施主 · m^{-3}，$A_M=10^{25}$ 受主 · m^{-3}（从第 7.5.2 节中确定 K_o 和 K_r）。

4. 普通尖晶石 $MgTi_2O_4$ 是一个具有高电导率的黑色半导体。(a) 写出表达 Mg^{2+} 掺入 Ti 位置的缺陷方程。(b) 组成极限是什么？(c) 最终的尖晶石是金属还是绝缘体？　**396**

5. 确定下列体系的电荷储存层和超导层的电荷：(a) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$，

(b) $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$，(c) $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$，(d) $Tl_2Sr_2CaCu_2O_8$ 和(e) $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$。

6. 用CeO_2 施主掺杂$LaCoO_3$，获得混合型导体。(a) 写出该反应的缺陷方程。表观组成为$La_{0.99}Co_{0.01}CoO_3$ 的一个试样的 Seebeck 系数大约是 $-300\ \mu V \cdot K^{-1}$。(b) 电荷载流子是什么？(c) 缺陷与正常 Co 位置数的比值是多少？

7. 混合型导体 $La_2Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+\delta}$在 750 ℃下电导率与氧分压的关系列于下表中。解释氧的相关性及确定载流子的类型。

电导率/(S·m⁻¹)	氧分压/Pa
83.18	3.16×10^{-10}
104.71	1.41×10^{-9}
144.54	7.94×10^{-9}
190.55	2.82×10^{-8}
263.03	1.26×10^{-7}
331.13	0.56×10^{-6}

数据改编自 V. V. Kharton et al.，*J. Solid State Chem.*，**177**，26—37(2004)。

8. 采用近似$[h^{\cdot}]=[Yb'_{Pr}]$(参见第 8.8.2 节)，写出图 8.19 所对应的特殊方程。

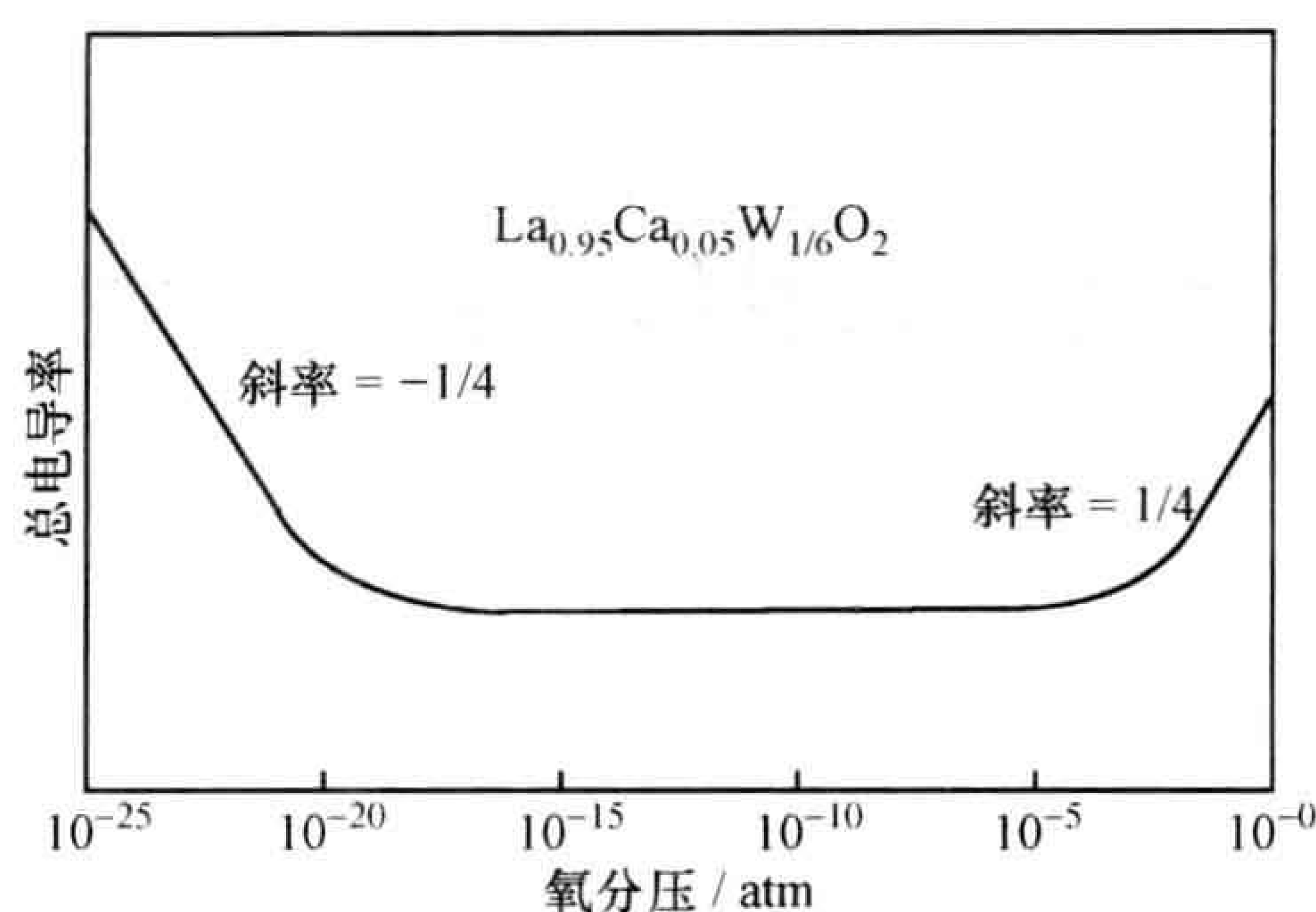
9. 在 V_2O_3 中掺杂 NiO，获得的 $Ni_xV_{2-x}O_3$ 是跳跃型半导体。假设Ni^{2+}替代V^{3+}，并被 V^{4+} 补偿。(a) 写出 NiO 掺杂 V_2O_3 的方程和显示了 V^{4+} 补偿Ni^{2+} 的总方程。(b) 根据下表中的数据计算跳跃活化能。(c) 如果在 V^{3+} 和 V^{4+} 之间跳跃，什么样的组成将有最大的电导率？

温度/K	电导率/(S·m⁻¹)
300	70.92
350	94.31
400	116.41
450	134.41
500	149.93

数据改编自 P. Rozier, A. Ratuszna, and J. Galy, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*，**628**，1236—1242(2002)。

397

10. 下图表示在潮湿的气氛中混合型电子/质子导体$La_{0.95}Ca_{0.05}WO_{12}$的总电导率与分压的函数关系。这个材料可以由在 La_6WO_{12}中掺杂 Ca 来制备。[数据来自 R. Haugsrud, *Solid State Ionics*，**178**，555—560(2007)。] (a) 在三个氧分压范围中的每一个是什么电导率起支配作用？(b) 写出Ca^{2+} 在La^{3+} 位置替代后的缺陷方程。(c) 写出缺陷方程以解释在潮湿的气氛下掺杂相中质子电导率的起源。(d) 解释氧不足和氧过量区域中直线的斜率。



扩 展 阅 读

关于 Pourbaix 相图的背景材料、电子性质和超导性质见：

R. J. D. Tilley, *Understanding Solids*, Wiley, Chichester, 2004.

缺陷化学的更多讨论内容见：

D. M. Smyth, *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2000.

有关 Cr_2O_3 Brouwer 相图的多项式信息见：

P. Karen, *J. Solid State Chem.*, **179**, 3167—3183 (2006).

在氧化物中导电性与化学键及结构的关系见：

P. A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1992.

P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Sotids*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1987.

金属-绝缘体的转换处理见：

N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, 1974.

强调超导氧化物结构的评论见：

E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.*, **10**, 2686—2698 (1998).

S. Adachi, T. Tatsuki, T. Tamura, and K. Tanabe, *Mater. Chem.*, **10**, 2860—2869 (1998).

P. Majewski, *J. Mater. Res.*, **15**, 854—870 (2000).

有关混合传导的讨论见：

J. W. Fergus, *Solid State Ionics*, **177**, 1529—1541 (2006).

M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, **XIV**, September, 31—38 (1989).

有关钴酸镧的评论见：

A. N. Petrov, V. A. Cherapanov, and A. Yu. Zuev, *J. Solid State Electrochem.*, **10**, 517—527(2000).

第 9 章　磁性缺陷和光学缺陷

399

✦什么是自旋电子学?

✦什么是巨磁阻?

✦什么缺陷会使玻璃和宝石变色?

磁性和光学性质与缺陷之间的关系是非常复杂的,任何一个方面都值得写出完整的一卷。本章只简单地对缺陷的某些方面进行阐述,尤其是与前面讨论有关的部分。就磁性缺陷而言,在谈到有关该类型缺陷之前,需要了解磁学和磁结构方面的简单知识(参见补充材料 S6)。本章强调的是缺陷方面的知识,而不是当前的有关实际应用,如数据存储。就光学缺陷而言,本章重点是放在与波长大约在 400～700 nm 范围(可见光电磁波区域)内的光相互作用的缺陷上以及发生的有关变化。与磁性材料一样,由于篇幅的限制,不可能对器件进行大范围讲解,有关讨论也局限在光学缺陷本身。

9.1　磁性缺陷

磁性主要源于围绕原子周围运动的电子。每个电子的轨迹类似微小的条形磁体;由于磁偶极子的存在,每个电子便有相应的磁矩。尽管磁效应与分子中某些键的构型,尤其是与自由基或者断裂的键有关,但最稳定的磁效应是与金属原子或离子相关的。原子核周围电子的磁矩来自两个方面的贡献,在半经验模型中,分别为轨道运动和自旋。原子上所有的轨道和自旋成分是相关联的或者耦合的,从而给出原子或者离子的总磁矩。闭壳层的原子或者离子并没有磁矩,有磁矩的原子是非闭壳层的。这种情况出现在部分占据 d 轨道的过渡金属和部分占据 f 轨道的镧系和锕系元素中。通常,3d 过渡金属离子仅仅有来自于电子自旋贡献的磁矩,在这些化合物中,轨道磁矩一般认为是被湮灭的。在这样的材料中,一个离子的磁矩由下面"仅考虑自旋的"公式给出:

400

$$m = [n(n+2)]^{1/2}\mu_B$$

式中,n 是每个离子的未成对 d 电子数。通常,磁矩的单位是 μ_B,即 Bohr(玻尔)磁子。

由具有永久磁偶极子的原子、离子、分子组成的固体为顺磁性固体。这些偶极子是彼此独立的。实际上,固体含有小的非相互作用的原子磁体。没有磁场时,它

们是随机排列的，固体表现出没有净磁矩。在磁场中，这些基本偶极子重新定向，力求平行于外磁场。这将提高固体中内场，导致了明显的顺磁效应。

在顺磁固体中，这些基本偶极子的局部取向在热扰动的作用下被反向，可以认为在高温下，固体中原子的随机运动破坏这种磁场作用下的平行。顺磁磁化率随温度发生变化，这种温度依赖关系可以用 Curie 定律表示：

$$\chi = \frac{C}{T}$$

式中，χ 是磁化率，T 是热力学温度(K)，C 是 Curie 常数。固体中的 Curie 定律关系指出了材料中孤立顺磁离子或原子的存在。

通常顺磁固体的磁学行为并不严格符合 Curie 定律，而是与 Curie-Weiss（居里-外斯）定律符合得相当好。Curie-Weiss 定律表示为

$$\chi = \frac{C}{T-\theta}$$

Curie-Weiss 常数（或者 Weiss 常数）θ 为正，且有温度的量纲，它表示该体系与 Curie 定律所表示的理想情况之间的偏差。

与基体结构中的原子缺陷相比，磁性缺陷可看作一个原子或者一组原子的磁偶极子态中的缺陷。例如，磁性缺陷可以通过磁性离子以置换或者间隙方式引入非磁性结构中（图 9.1a 和 b），这些材料可能符合 Curie 定律。然而，磁性缺陷也可能出现在磁性离子排列错乱的情况下，不管是有序还是无序，它们与点缺陷是相似的（图 9.2）。当一个自旋态离子，比如 Ni^{3+} 出现在 Ni^{2+} 的基体中，或者当一个 Mn^{3+} 存在几个自旋态，这样就出现了磁性缺陷。亚铁磁性材料有两排以反平行方式排列的自旋态，该类型材料中，将会出现类似 Schottky 缺陷和反占位缺陷的磁性缺陷（图 9.3）和更复杂的排列。此外，可以认为在磁结构中存在扩展缺陷，它们等同于位错、面缺陷或者体缺陷。其中最为人们熟知的是畴界，畴界用来区分发生于铁磁性固体的 Weiss 畴（图 9.4）。 **402**

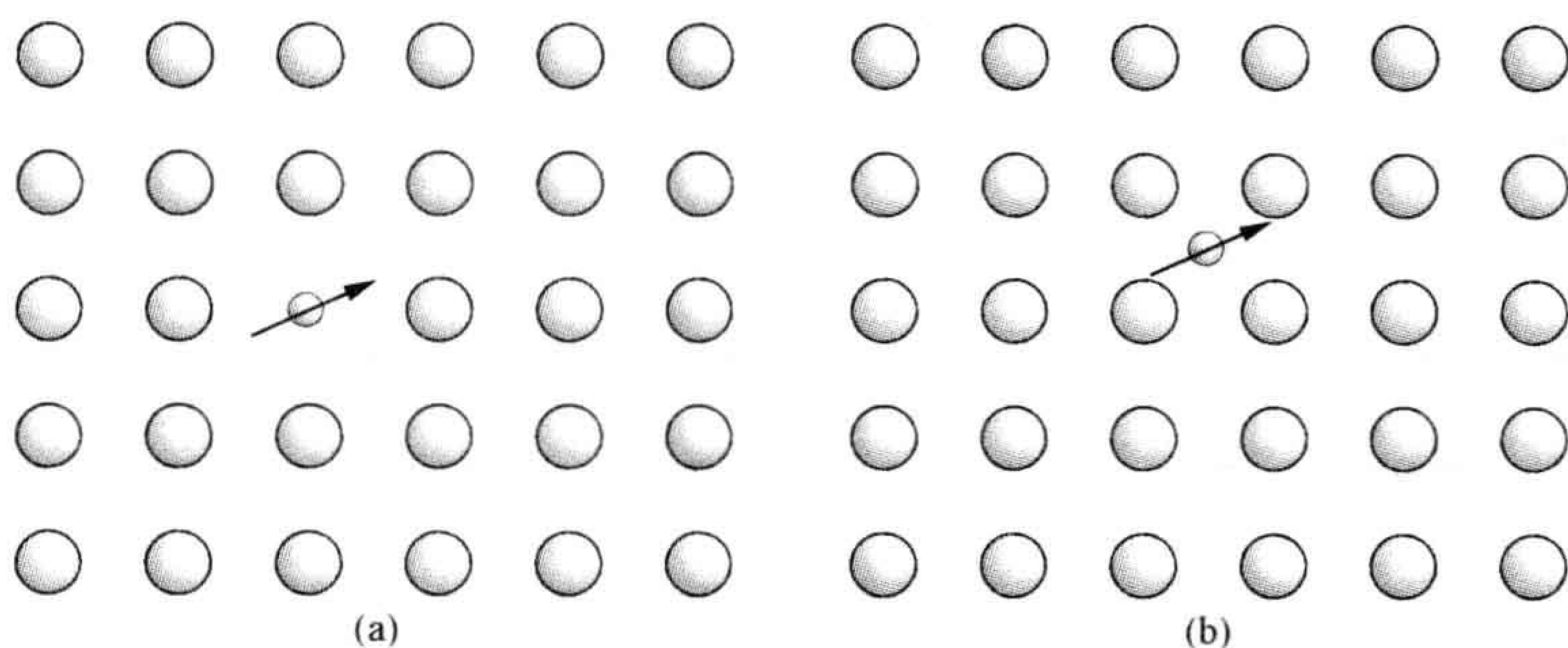


图 9.1 非磁性基体中磁性缺陷的示意图

(a) 杂质置换；(b) 间隙杂质。

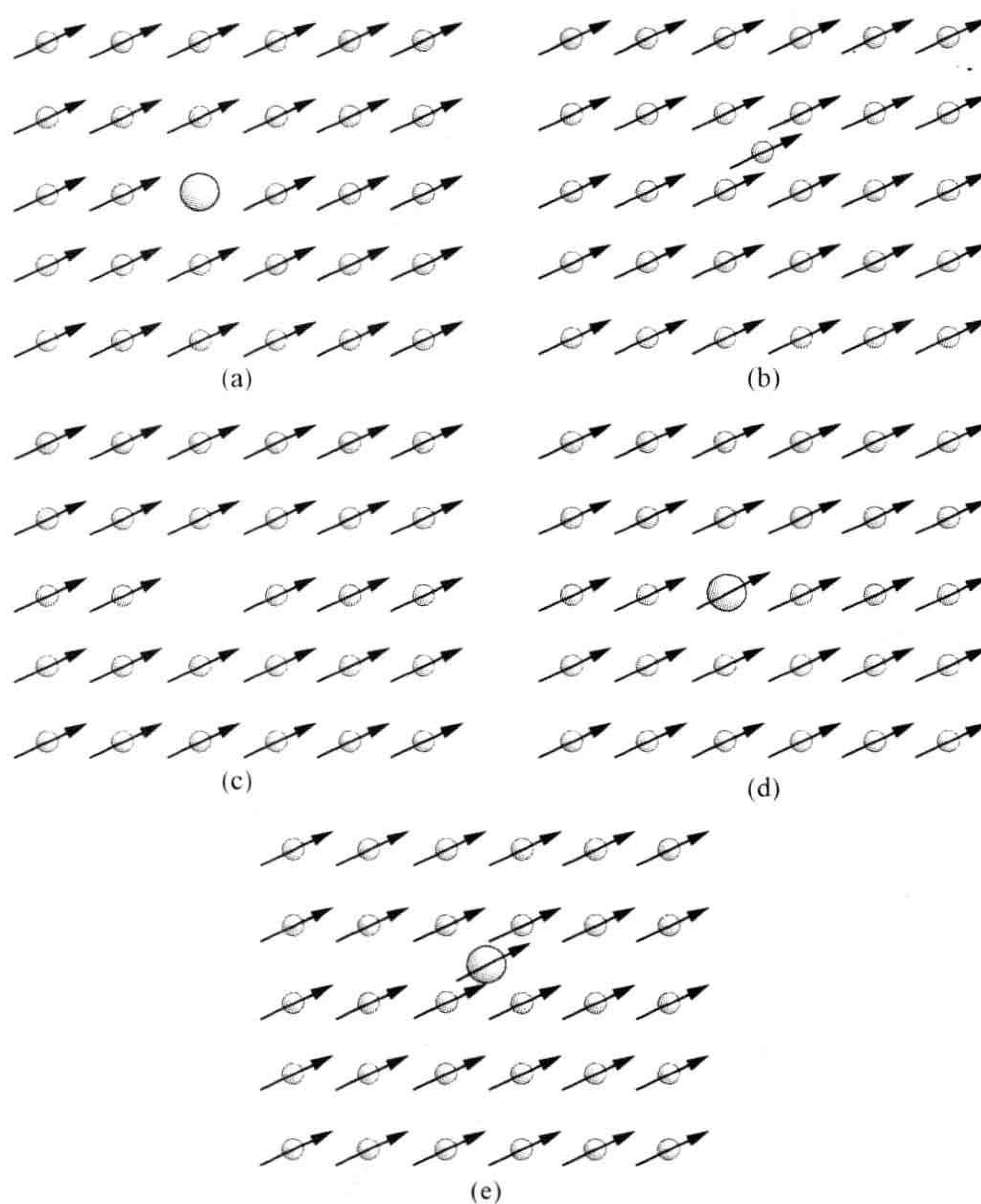


图 9.2 磁性基体中磁性缺陷的示意图

(a) 空位和非磁性杂质；(b) 自间隙；(c) 磁性"Frenkel 缺陷"；(d) 外来磁性原子置换；(e) 外来磁性原子间隙。磁性基体可能有有序的自旋(如图描述)或者无序的自旋。

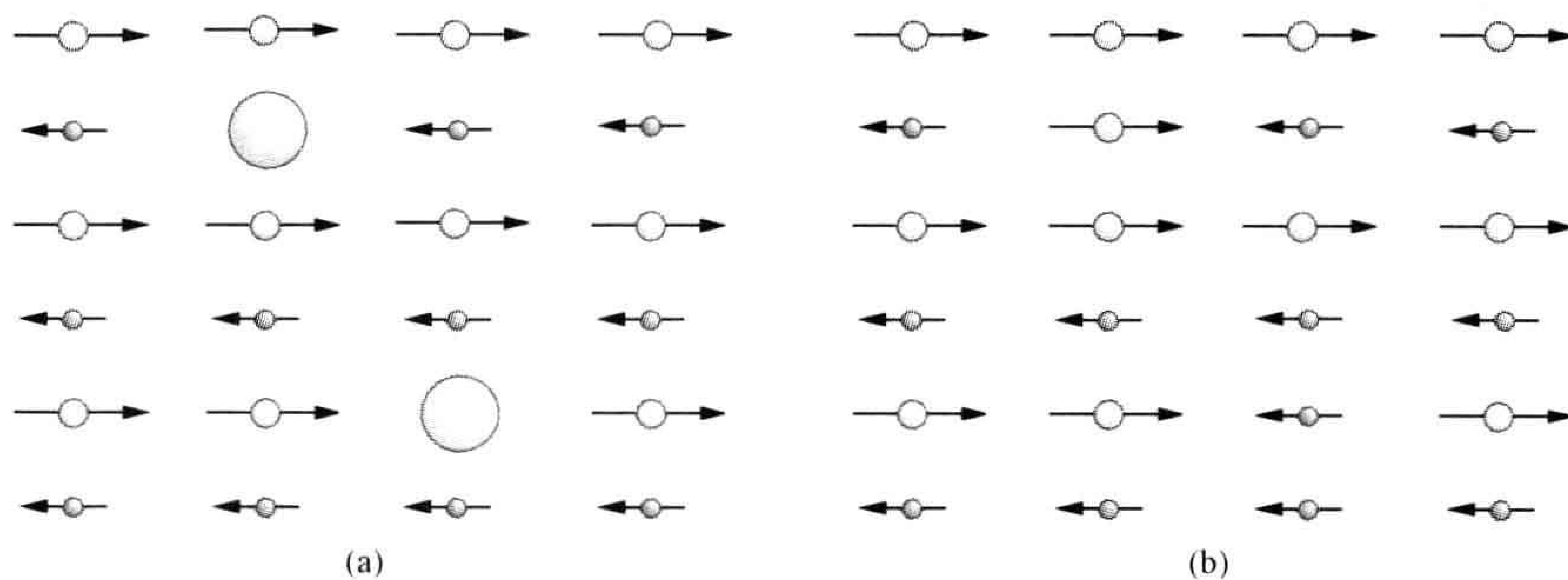


图 9.3 亚铁磁性基体中磁性缺陷的示意图

(a) 一对空位或非磁性杂质，类似于 Schottky 缺陷；(b) 反占位缺陷。

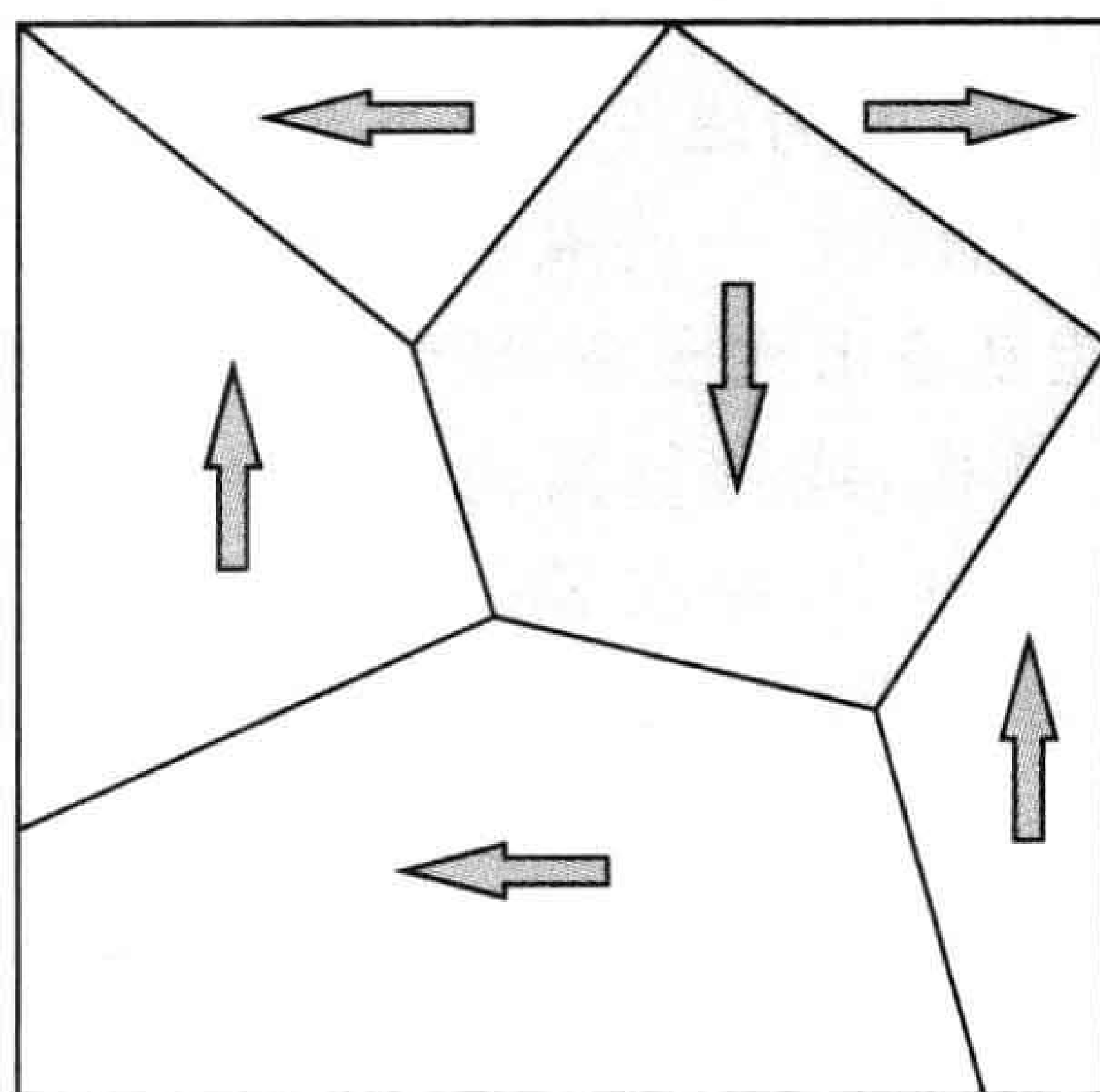


图 9.4 铁磁性晶体中 Weiss 磁畴的示意图
箭头表示每一个畴中磁矩的方向。

9.2 半导体中的磁性缺陷

403

传统上，半导体器件利用电子和空穴上的电荷，不考虑自旋分量。然而，在半导体中自旋的加入会引起电子性质发生可观察的变化，这已经引起了人们在数据存储和计算方面相当大的兴趣。同时研究电导和自旋的新领域被称为自旋电子学。具有可测量的自旋或者磁性分量的半导体材料称为稀磁半导体。最先同时考虑电导和自旋的半导体材料是 ZnSe 和 GaAs，其中的非磁性离子被磁性离子，如 Mn^{2+} 所取代。该离子有一个 $3d^5$ 电子构型，由于 5 个未成对电子自旋而具有磁矩的可能。磁性离子形成置换式杂质缺陷，例如在 Mn^{2+} 掺杂情况中，名义上，在 ZnSe 中缺陷是Mn_{Zn}或者在 GaAs 中缺陷是Mn'_{Ga}。（在某些情况中，反占位缺陷使实际的缺陷结构复杂化。）

当磁性离子存在于其他的固体中时，磁性离子间能以相同的方式相互作用。因此，在低浓度下该材料经常是顺磁性的，但是在较高浓度下则会出现铁磁或者反铁磁结构。然而，磁性并不仅仅保留在磁性杂质上。大量的证据显示，磁性与固体中的其他缺陷紧密相关。例如，钒掺杂到体相的Sb_2Te_3，引起一个低温铁磁相，其 Curie 温度大约是 20 K，而其薄膜的 Curie 温度接近 200 K。薄膜的缺陷结构不同于体相的缺陷结构，但是其复杂的磁性与非磁性缺陷之间的关系仍未完全搞清楚。

氧化物薄膜作为稀磁半导体已经得到了广泛研究，因为磁性正离子掺杂能产生出的材料兼具透明性、半导体性和室温铁磁性。第一种具有高于室温的铁磁性的氧化物是Mn^{4+} 掺杂的 ZnO，形成 $Zn_{1-x}Mn_xO$，其中 x 取值小于 0.02。杂质替代 Zn^{2+} 。在体相试样中，它们可以写为$Mn_{Zn}^{2\cdot}$ 缺陷，但是有证据显示，杂质正离子更可能出现在表面而不是体相位置。这些固体的性质与制备的条件有关。在中等温度条件下制备，Mn^{4+} 离子的分布是随机的，但是当加热到 700 ℃以上，它们团聚成反铁磁性单元，在这种情况下铁磁性消失。

尽管已经获得了如此的研究结果，但是对氧化物薄膜中缺陷和铁磁性起源的认识仍然十分不清楚。部分是因为磁性同基底的性质、薄膜制备过程中采用的氧化还原条件和薄膜晶化程度有关。一些氧化物薄膜，如 TiO_2 和 HfO_2，在没有过渡金属离子掺杂的情况下，能制备出铁磁态，使情况变得更复杂。

许多缺陷能单独产生磁性，或者与其他磁性杂质相互作用来增强磁性行为。
404 在 ZnO 基薄膜，如 $Zn_{1-x}Cu_xO$ 中，存在 $Zn_i^{2\prime}$ 或者 $Zn_i^{\prime}$ 间隙时，铁磁性将升高。在如 SnO_2 薄膜中，氧空穴与释放出的电子一起与铁磁性相关联。

在磁性掺杂的薄膜中，带电的点缺陷和相邻的磁性离子间的相互作用可以采用所谓的耦合磁性极化子的缺陷团簇来描述(图 9.5a)。由于电子位于缺陷上，耦合磁性极化子的半径为

$$r = \varepsilon_r \left(\frac{m}{m_{\text{eff}}}\right)$$

式中，ε_r 是固体的相对介电常数；m 是电子的质量；m_{eff} 是电子的有效质量；r 的单位
405 为 Bohr 半径(0.0529 nm)。耦合磁性极化子的体积为 r^3。带电点缺陷使在极化子体

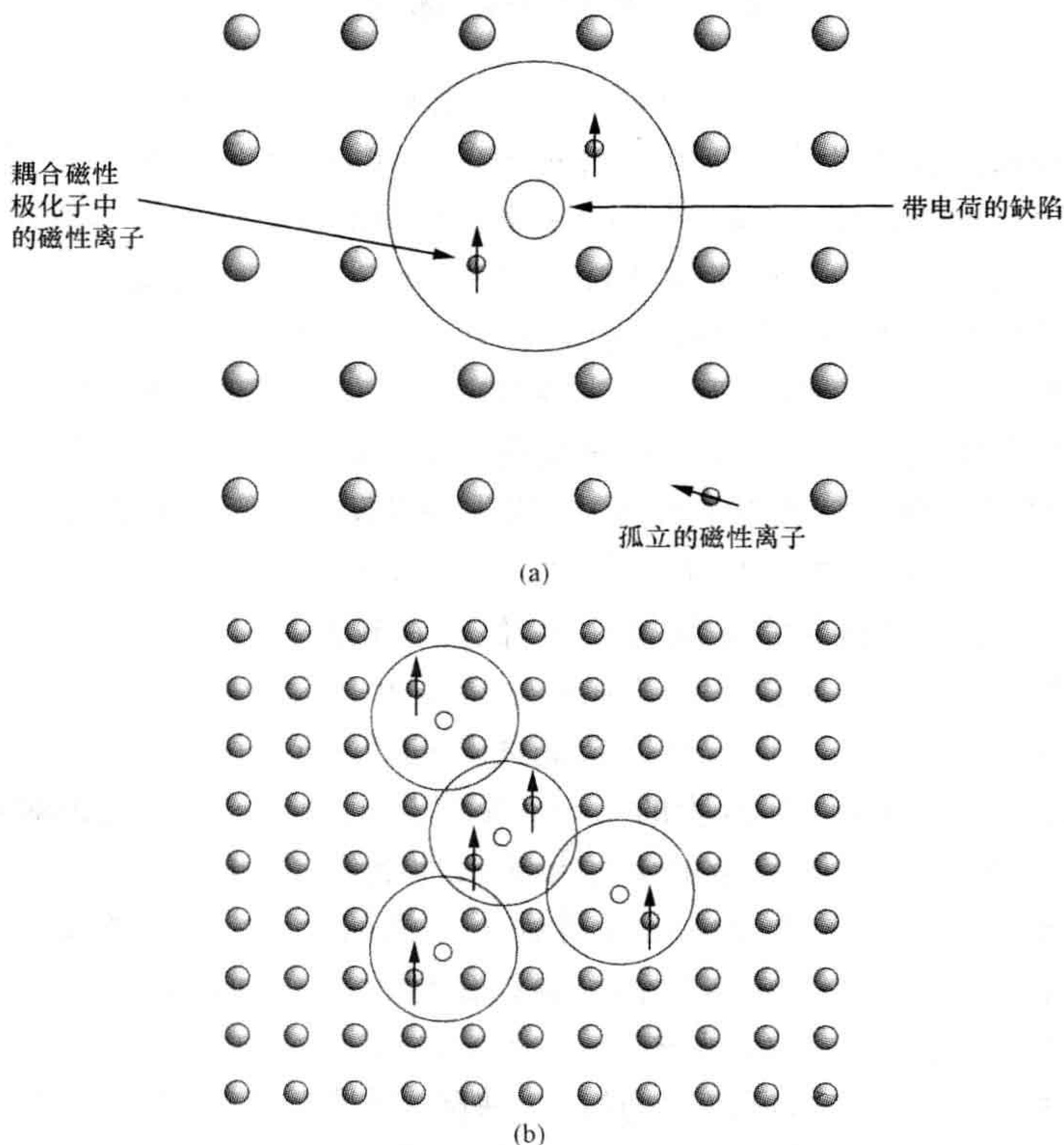


图 9.5　耦合磁性极化子的示意图

(a) 位于带电缺陷处的一个耦合磁性极化子；(b) 重叠耦合磁性极化子导致磁性离子的铁磁性直线排列。

积内的磁性离子的自旋一致。如果存在边界磁性极化子，铁磁性将在整个试样范围内出现(图 9.5b)。

9.3 铁氧体中的磁性缺陷

具有磁性重要性的铁氧体是尖晶石型结构的氧化物，其化学通式为 $A^{2+}Fe_2^{3+}O_4$。正离子位于两类位置，即四面体和八面体位置(参见补充材料 S1)。铁氧体$ZnFe_2O_4$，具有常见的尖晶石型结构，其中Zn^{2+}离子占据四面体位置，Fe^{3+}离子占据八面体位置，可以写为$Zn^{2+}[Fe^{3+}]_2O_4$，这里位于八面体位置的离子放在了方括号中。单个 Fe^{3+} 的磁矩是相反的，即使它们都占据八面体位置，其化学式可以重新写为$Zn^{2+}[Fe^{3+}\uparrow Fe^{3+}\downarrow]O_4$，这里箭头符号表示离子磁矩的方向。由于磁矩是相反的，该材料应为非磁性的。但实际上，一般尖晶石型结构并不完美，正离子的四面体和八面体的分布是与温度有关的，导致了Fe^{3+}代替Zn^{2+}的磁性缺陷。

许多重要的铁氧体晶体具有反尖晶石型结构，写为$Fe^{3+}[A^{2+}Fe^{3+}]O_4$，方括号中是八面体配位离子。在这些材料中，在四面体中Fe^{3+}离子的磁矩与八面体位置的Fe^{3+}离子的磁矩相反。来自Fe^{3+}离子的净磁矩为零。多个世纪以来，已知的唯一磁性材料是磁性氧化物Fe_3O_4，也被称为天然磁铁(lodestone①)或者磁铁矿。尽管Fe_3O_4 中 A 和 B 正离子都是Fe^{3+}离子，根据其化学式很难判断其结构，但是氧化物Fe_3O_4 是反尖晶石型的。其磁性排列可以写为$Fe^{3+}\uparrow[Fe^{3+}\downarrow Fe^{2+}\downarrow]O_4$，这表明所有的磁矩均单独来自于$Fe^{2+}$ 离子的贡献。相似地，镍铁氧体可以写为$Fe^{3+}\uparrow[Fe^{3+}\downarrow Ni^{2+}\uparrow]O_4$，由于$Fe^{3+}$离子的磁矩被抵消，净磁矩只来自于$Ni^{2+}$。

通过两种铁氧体形成固溶体，可以调整其磁性。以尖晶石型结构$ZnFe_2O_4$ 和反尖晶石型结构$NiFe_2O_4$ 形成的固溶体 $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ 为例。与$NiFe_2O_4$ 形成固溶体的反应



$$(1-x)NiFe_2O_4 + xZnFe_2O_4 \longrightarrow Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$$

产生替代缺陷。尽管，Ni^{2+} 离子替代了Zn^{2+}，但是它们并没有占据四面体位置，而是占据了八面体位置。这将驱使部分Fe^{3+}离子进入四面体位置，形成的化学式为$Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4$。当 x 接近 0.5 时，该材料的磁性达到最大，这取决于$Ni^{2+}\uparrow$是否替代八面体位置的 $Fe^{3+}\uparrow$ 或者 $Fe^{3+}\downarrow$。该相的磁性排列可写为$Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}\uparrow[Fe^{3+}\downarrow Ni_{1-x}^{2+}\uparrow Fe_x^{3+}\uparrow]O_4$ 或者 $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}\uparrow[Fe_x^{3+}\downarrow Ni_{1-x}^{2+}\uparrow Fe^{3+}\uparrow]O_4$。实验发现，四面体或者八面体位置的占据随温度和两者排列优先情况的变化而变化，因

406

① lodestone 这个名称是词组 leading stone 的讹用，它所反映的事实是，磁性材料最早和最重要的应用是罗盘磁针。

此需要细致的处理来保证产生磁性。镍-锌铁氧体有时被用在音频和视频设备的记录磁头上。

9.4　辉钴矿和水锰矿中的电荷和自旋态

辉钴矿和水锰矿，尤其是与$LaCoO_3$和$LaMnO_3$相关的材料，由于具有重要的电学和磁学性质，已经被深入研究。两者都具有立方钙钛矿型结构，化学通式为$La^{3+}Co^{3+}O_3$和$La^{3+}Mn^{3+}O_3$。在高氧分压下，两者，尤其是$LaMnO_3$，都能获得更多的氧，以形成例如$LaMnO_{3+\delta}$，然而在低氧分压下，可能失去氧，形成例如$LaMnO_{3-\delta}$。这些变化是因为在辉钴矿中有Co^{2+}、Co^{3+}和Co^{4+}离子存在，在水锰矿中有Mn^{2+}、Mn^{3+}和Mn^{4+}存在。因为这些离子有不同的自旋态而引起磁性缺陷的改变。

未掺杂的$LaCoO_3$在一般温度下是非磁性半导体。过渡金属正离子占据钙钛矿型结构中的八面体位置，5个3d轨道能级分裂成两组，较高能的e_g对和较低能的三个t_{2g}。在最低温度下，Co^{3+}处于低自旋(LS)态，其电子构型为t_{2g}^6(图9.6a)。然而两组能级差很小，随着温度的增加，一定比例的电子从基态t_{2g}跃迁到上部的e_g态。离子的构型为$t_{2g}^5e_g^1$和$t_{2g}^4e_g^2$，二者分别为中等自旋(IS)态(图9.6b)和高自旋(HS)态(图9.6c)。已有证据显示这两个自旋态在Co原子结构中是有序的，尤其是当这两个态出现的数量相等时。在300～650 K的温度范围内，该材料逐渐从半导体转变为金属。同时，Co^{3+}离子转变成高自旋态，以至于在高温的金属相中，离子的构型中有50%的高自旋态和50%的中等自旋态。

407

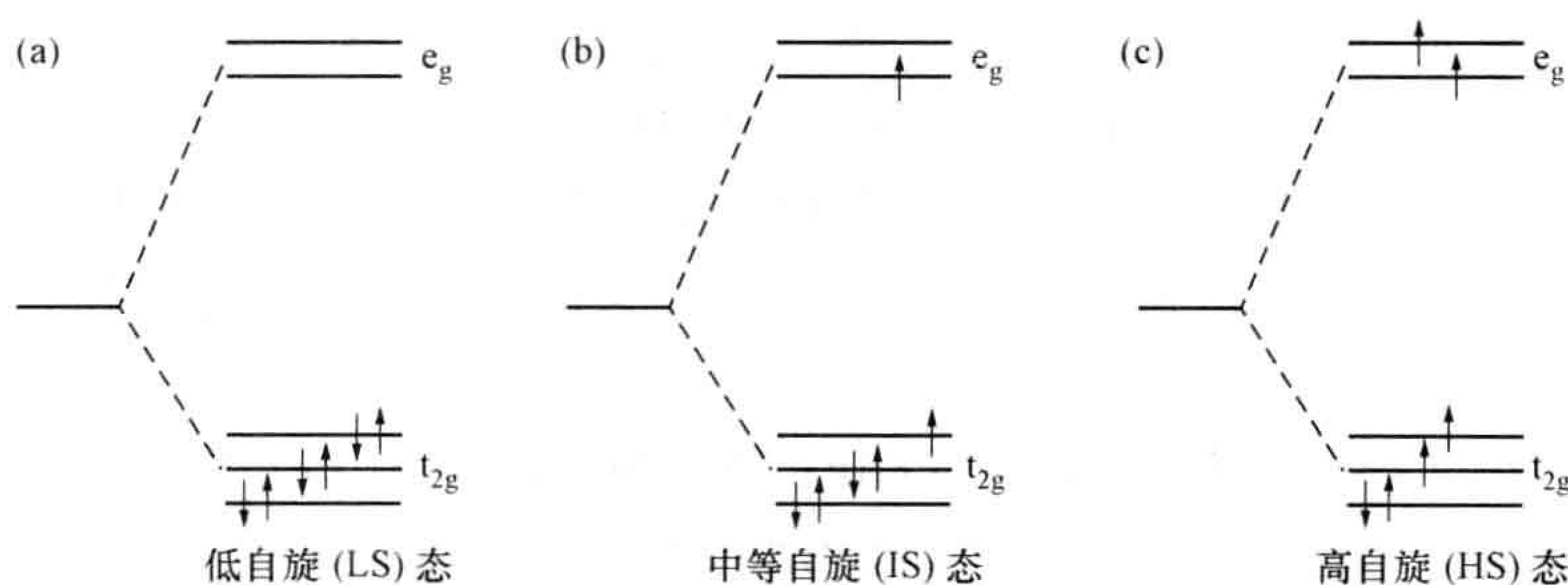


图9.6　在一个八面体晶体场中，$Co^{3+}(3d^6)$正离子可能的电子构型

当考虑被掺杂的材料时，其磁结构变得更为复杂。通过在$LaCoO_3$中加入碱土金属正离子Ca、Sr和Ba来替代La位置，如形成$La_{1-x}Sr_xCoO_3$，这种$LaCoO_3$的受主掺杂在系统中会引入空穴。它们通常局域在Co^{3+}离子上，形成Co^{4+}离子。Co^{3+}离子是以中等自旋态为主，而Co^{4+}离子是高自旋态，其$3d^5$的电子构型为$t_{2g}^3e_g^2$。需要进一步研究以完全了解自旋和电子分布。

对$LaMnO_3$的强烈兴趣源于发现该材料的掺杂会产生巨磁电阻。固体的磁致

电阻是外加磁场时电阻的变化。磁致电阻(MR)率定义为外加磁场下电阻的改变量与没有磁场时电阻的比率,即

$$\text{MR 率} = \frac{R_H - R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0}$$

式中,R_H 是磁场下的电阻;R_0 是没有磁场时的电阻。对于掺杂磁体,磁致电阻率接近 100%,且为负,意味着在磁场中电阻下降至 0。在这样的材料中,电阻变化量的较好测量方法是测量 R_0/R_H 比值,已有的记录显示该值可以达到 10^{11}。这种极端行为被称为巨磁电阻(CMR)(译者注:目前国内业界一般简称其为巨磁阻)。

发现 CMR 效应会出现在各种掺杂体系中,包括空穴掺杂 $La_{1-x}A_xMnO_3$,其中 A 为碱土金属元素 Ca、Sr 和 Ba;有序的 $Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$,其中 Ln 是镧系元素,如典型的为 Pr。在所有这些化合物中,掺杂引入了空穴,空穴局域在Mn^{3+}位置使Mn^{3+}离子变成Mn^{4+}。此外,不成比例的$2Mn^{3+}$也有可能变成Mn^{2+}和Mn^{4+},因此在晶格基体中几种自旋态都可能出现。可以确信,Mn^{3+}离子处于高自旋态 $t_{2g}^3e_g^1$,如同Mn^{4+},后者是高自旋态 $t_{2g}^3e_g^0$。Mn^{2+}离子可以取低自旋态 $t_{2g}^5e_g^0$ 构型、中等自旋态 $t_{2g}^4e_g^1$ 构型或高自旋态 $t_{2g}^3e_g^2$ 构型(图 9.7)。这些自旋态间的分布对温度十分敏感,在室温下主要是中等自旋态。在 $La_{1-x}A_xMnO_3$ 和 $Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ 中,Mn 缺陷可以写为$Mn'_{Mn}(Mn^{2+})$IS、$Mn_{Mn}(Mn^{3+})$HS 和$Mn^{\bullet}_{Mn}(Mn^{4+})$HS。

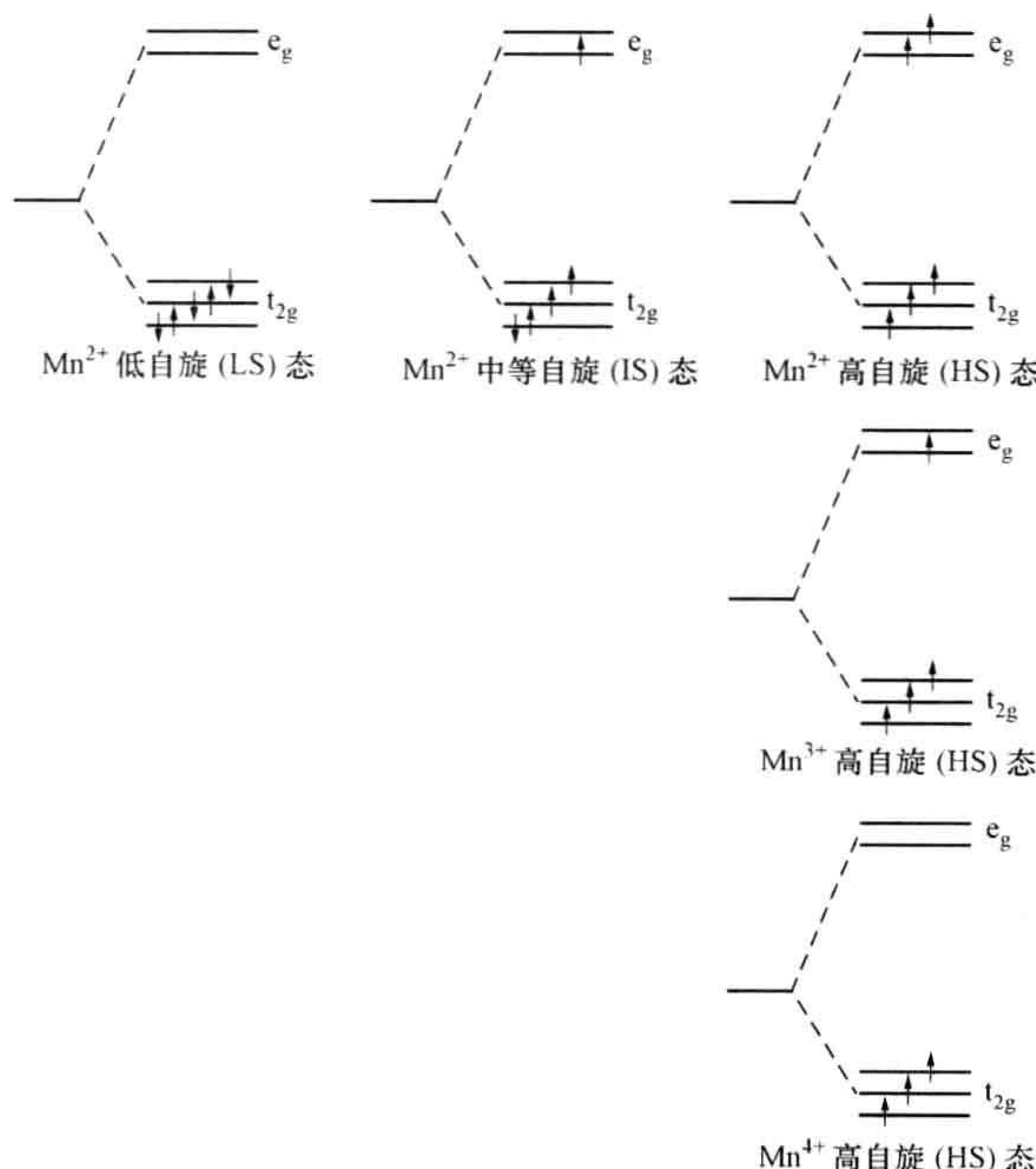


图 9.7 在一个八面体晶体场中,锰正离子可能的电子构型:低自旋(LS)态,中等自旋(IS)态和高自旋(HS)态

408 用磁性或者非磁性的离子替代部分Mn，如Ti^{4+}、Sn^{4+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Al^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}、Mg^{2+}和Ni^{2+}，可以十分有效地增加CMR效应。对于$Pr_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO_3$，其$R_0/R_H$比率大约是230。中等程度掺杂的$Pr_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}Mn_{0.98}Mg_{0.02}O_3$的$R_0/R_H$比率可以跳跃至$4\times10^5$。

尽管Mn^{3+}-Mn^{4+}相互作用在产生CMR方面是重要的，但是无论是对于这些相的磁性缺陷结构还是对于CMR效应机制的认识仍然不清。

在辉钴矿和水锰矿中，不同的价态能通过氧空位的形成来平衡。在一些材料中，这些空位消失在结构中，导致电荷和自旋态的有序化。这种情况发生在$Sr_2Mn_2O_5$相中，源于立方钙钛矿型结构主体化合物$SrMn^{4+}O_3$，其中，Mn^{4+}占据八面体位（图9.8a）。在空气中，Mn^{4+}态并不稳定，容易被Mn^{3+}替代而形成$Sr_2Mn_2^{3+}O_5$。这个结构是由共顶连接的四方锥形组成（图9.8b）。Mn^{3+}离子的磁矩以平行c轴方向的层片呈反铁磁性排列。

可以形成这两种极端相之间的中间相。它们之中最稳定的是$Sr_5Mn_5O_{13}$和$Sr_7Mn_7O_{19}$。在这两种相中，其结构由包含有Mn^{3+}四方锥形和含有Mn^{4+}的八面体

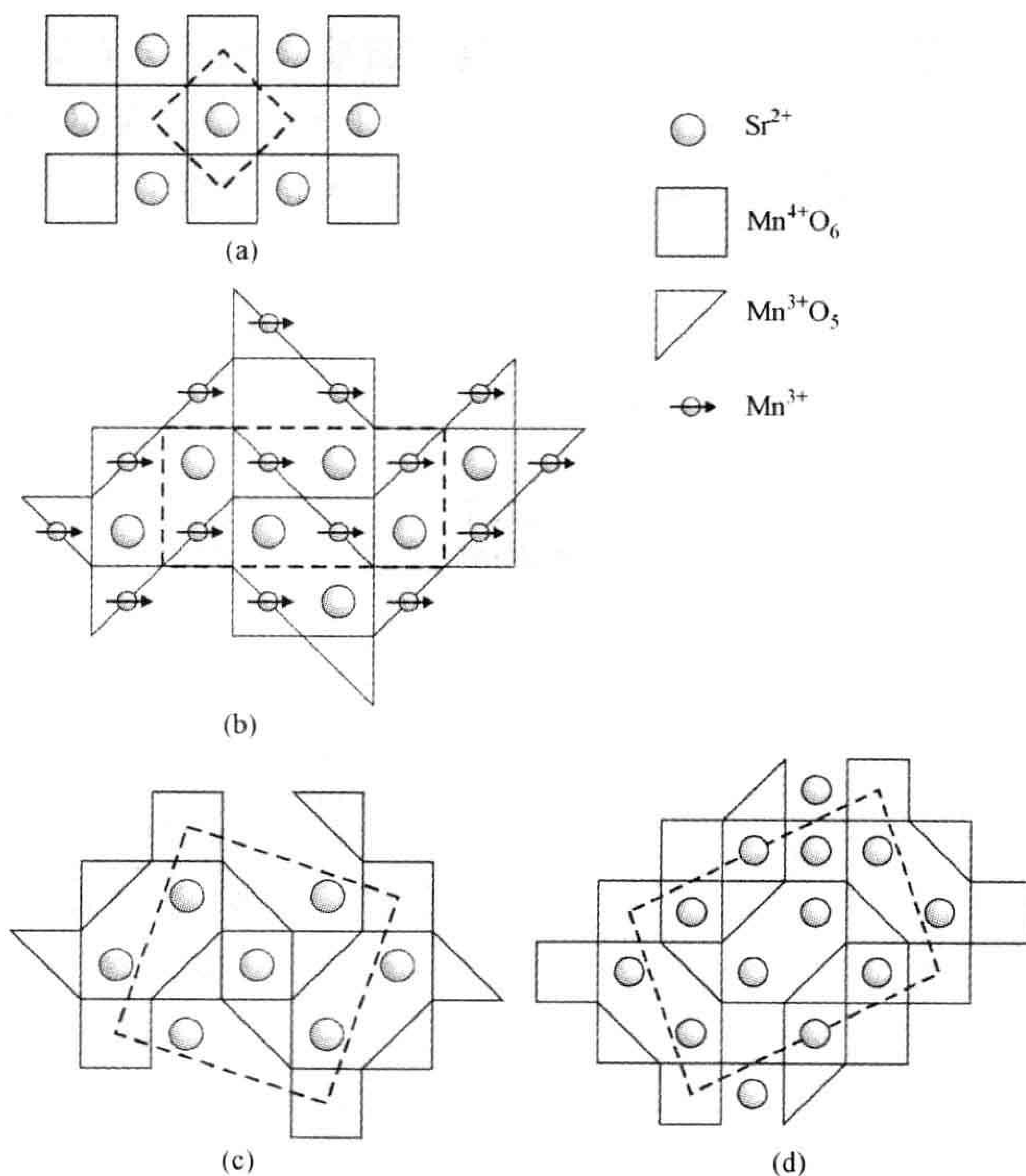


图9.8 $SrMnO_x$理想的电荷有序结构

（a）立方钙钛矿型结构$SrMnO_3$；（b）$Sr_2Mn_2O_5$；（c）$Sr_5Mn_5O_{13}$；（d）$Sr_7Mn_7O_{19}$。阴影的正方形表示[$Mn^{4+}O_6$]八面体位，阴影的三角形表示[$Mn^{3+}O_5$]四方锥形。在(b)图垂直于纸面的层中，Mn^{3+}离子具有磁矩（箭头所示），呈反铁磁性排列。

组成(图 9.8c 和 d)。这些结构表现出电荷有序性,但是仍然需要了解锰离子的磁性和自旋态情况。

9.5 扩展的磁性缺陷

409

磁性相互作用趋向于长程范围,在磁性材料中经常出现扩展磁性缺陷。非化学计量方铁矿(维氏体),化学式大致为 FeO,提供了这个方面的例子。这种氧化物为通过由有序的氧空位和间隙正离子组成的缺陷团簇数量变化(参见图 4.6),以适应成分变化。与许多 3d 过渡金属氧化物一样,在低于 183 K 时,FeO 在Fe^{2+}离子上的磁矩指向呈垂直(111)面的反铁磁有序化(图 9.9a),即沿[111]方向。然而在能引起成分变化的缺陷团簇中,间隙铁离子磁矩的排列是不同的。尽管在团簇上的间隙正离子中心(图 9.9b)与周围的正离子呈反铁磁性耦合,但是磁矩位于(111)面内(图 9.9c)。随着试样的组成发生变化,在反铁磁性基体中磁性团簇的浓度也发生变化,引起基体磁性行为的改变。

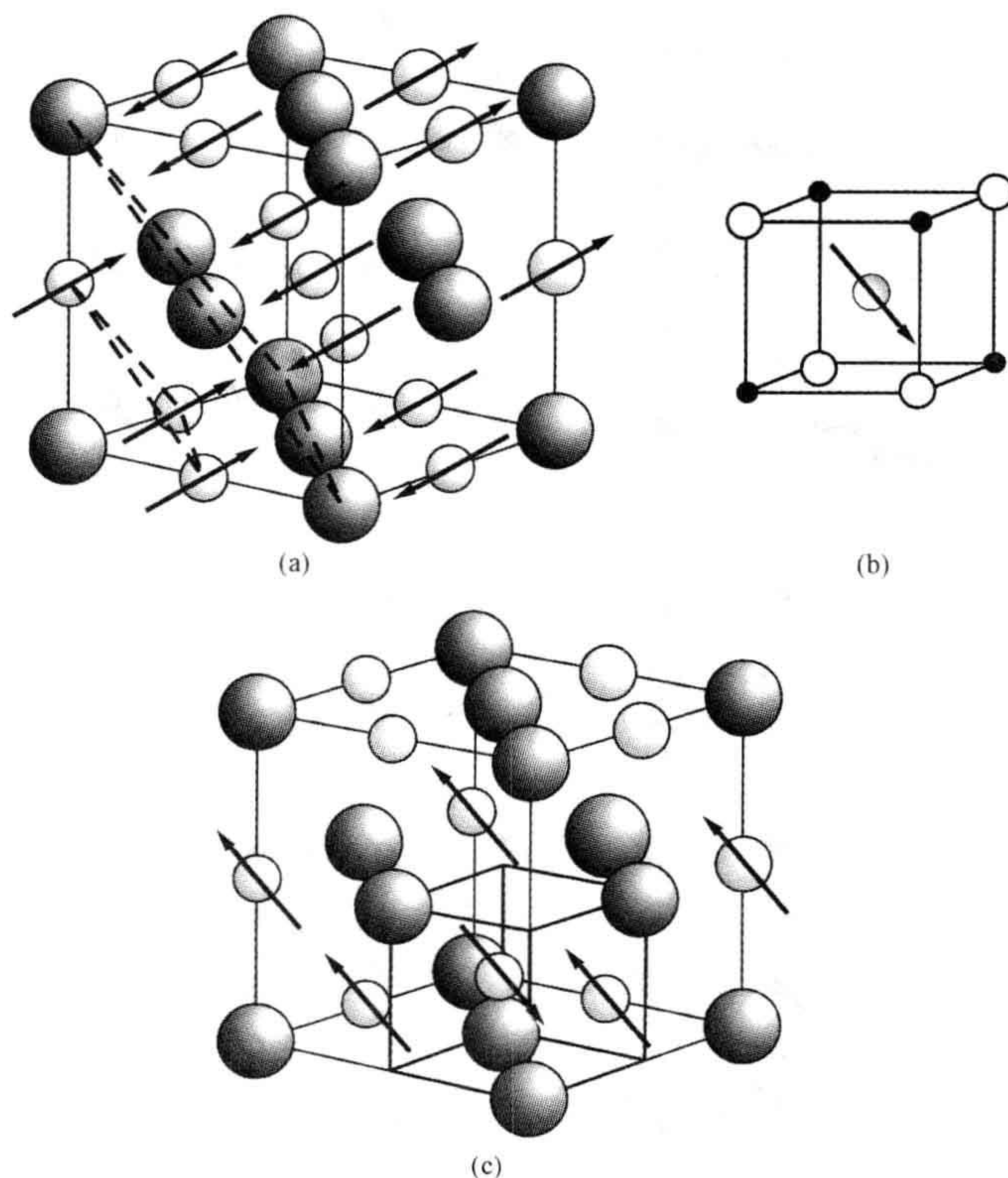


图 9.9 化学式～FeO 中的磁性缺陷

(a) 标准化学计量 FeO 中,磁矩的反铁磁性排列,自旋垂直于[111]轴;(b) 化学式近似为 FeO 中最简单的缺陷团簇,间隙 Fe 的自旋位于(111)面上;(c) 周围铁离子与位于(111)面上所有自旋的反铁磁性耦合。

410　潜在的阴极材料 Li_xNiO_2(参见第 8.7.2 节)也证实了磁性团簇的存在。在通常制备条件下,该材料总是富 Ni 的,一定比例的Ni^{2+} 离子占据Li^+ 离子层,则有$(Li_{1-y}Ni_y^{2+})(Ni_y^{2+}Ni_{1-y}^{3+})O_2$。磁性测量显示,位于 Li^+ 层中的 Ni^{2+} 离子在相互作用下形成磁性团簇。在低温下,该材料是亚铁磁性的。这可以通过掺杂使其改变。少量 Mg^{2+} 的添加导致在组成上Ni^{2+} 离子的形成受到抑制,Mg^{2+} 更可能占据Li^+ 层,减少了亚铁磁性行为。因为不同的原因,用Co^{3+} 掺杂也减少了团簇的形成,这是由于通过使Ni^{3+} 离子稳定到一定程度,致使Ni^{2+} 离子不会在Li^+ 层内出现大量的团簇。

在铁磁和反铁磁阵列中离子间的磁耦合对物理性质有非常重要的影响。通过阵列中非磁性物种的引入,破坏其有序化能,可大大改变固体的物理性质。例如在铜酸盐 La_2CuO_4 中,Cu^{2+} 上的磁矩形成了反铁磁阵列(图 9.10a 和 b)。在 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 中,由于Sr^{2+} 的掺杂而出现的空穴(或Cu^{3+} 离子)以及伴随着空穴从

411

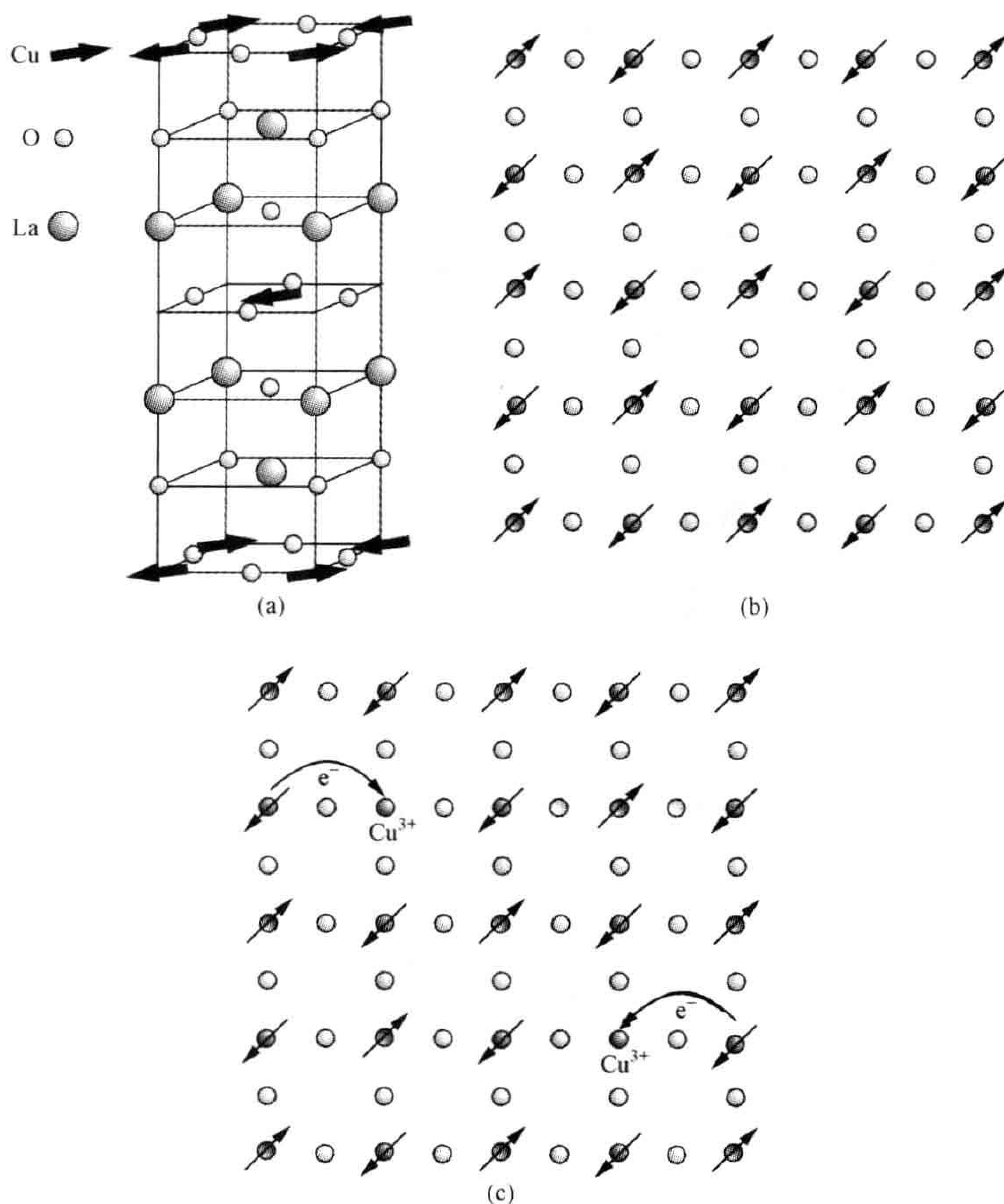


图 9.10　Cu^{2+} 离子中磁矩的反铁磁有序化

(a) La_2CuO_4 的理想结构,显示 Cu^{2+} 的磁矩;(b) 在一个 CuO_2 面中的有序化;(c) 空穴(Cu^{3+})的引入和电子跳跃破坏了反铁磁阵列。

一个 Cu 跳跃到另一个(图 9.10c),这将导致反铁磁态破坏和超导性的开始。

对于存储器件来说,在磁性阵列中,某个程度上,扩展磁性缺陷曾被认真地考虑。这些器件都是以磁性石榴石薄膜为基础。许多组成为 $A_3B_2Si_3O_{12}$ 的硅酸盐均具有石榴石型结构,这里 A^{2+} 是八配位的大正离子(近似为立方),B^{3+} 正离子较小,位于八面体位置,而 Si 占据四面体位置。许多正离子结合体可以引入石榴石型结构,其中一个被用作磁存储器的是 $Ln_3Fe_5O_{12}$,这里 Ln 代表镧系元素,典型的是 Y、Er 和 Eu。在镧系元素上的磁矩和 Fe 上的磁矩平行排列,这些材料显示了铁磁性。 **412**

磁数据存储的原理是圆柱形的磁畴(磁泡)的产生,它相对其他的铁磁薄膜有相反的极化(图 9.11)。这些磁泡记忆单元通过产生、移动和相反极化圆柱体的消失来存储数据。就铁氧体而言,镧系元素和铁位置的掺杂可以用来改变磁性,以至于输入信号的薄膜响应微调是可能的,其组成,如 $EuEr_2Ga_{0.7}Fe_{4.3}O_{12}$ 得到深入研究。在它们广泛推广应用以前,通过其他方式代替磁泡存储器的数据存储是多余的。

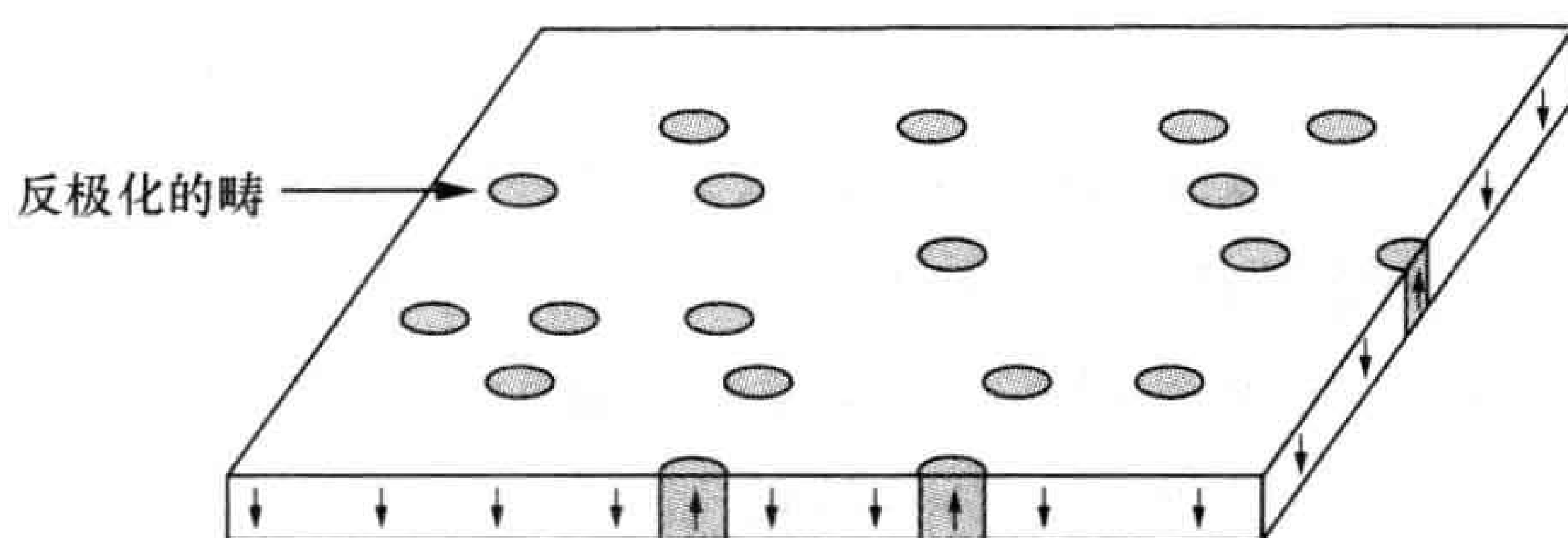


图 9.11 磁泡存储器的原理
反极化的畴(磁泡)被引入到薄的铁磁性石榴石膜层中。

9.6 光学缺陷

9.6.1 吸收和散射

不发光固体的颜色和外观同入射光与固体的相互作用有关(图 9.12),其缺陷能通过吸收或者发射光使固体具有颜色。在这一方面,表面是至关重要的(参见第 3.14.1 节)。一个绝缘固体如果没有反射或者其他散射的内表面(面缺陷),它将会是透明的。同样透明的材料以粉末形式出现时,将是白色的。这是因为每一个粉末小微粒的表面散射所有波长的光。沉积在玻璃杯内部的透明材料微晶将成为散射中心,当尺寸较大,将以反射的形式散射光,如果尺寸较小,以衍射的形式散射光。如果有大量的散射中心,玻璃将呈现乳白色。蛋白石玻璃含有高浓度的内表面,将出现均匀白色。

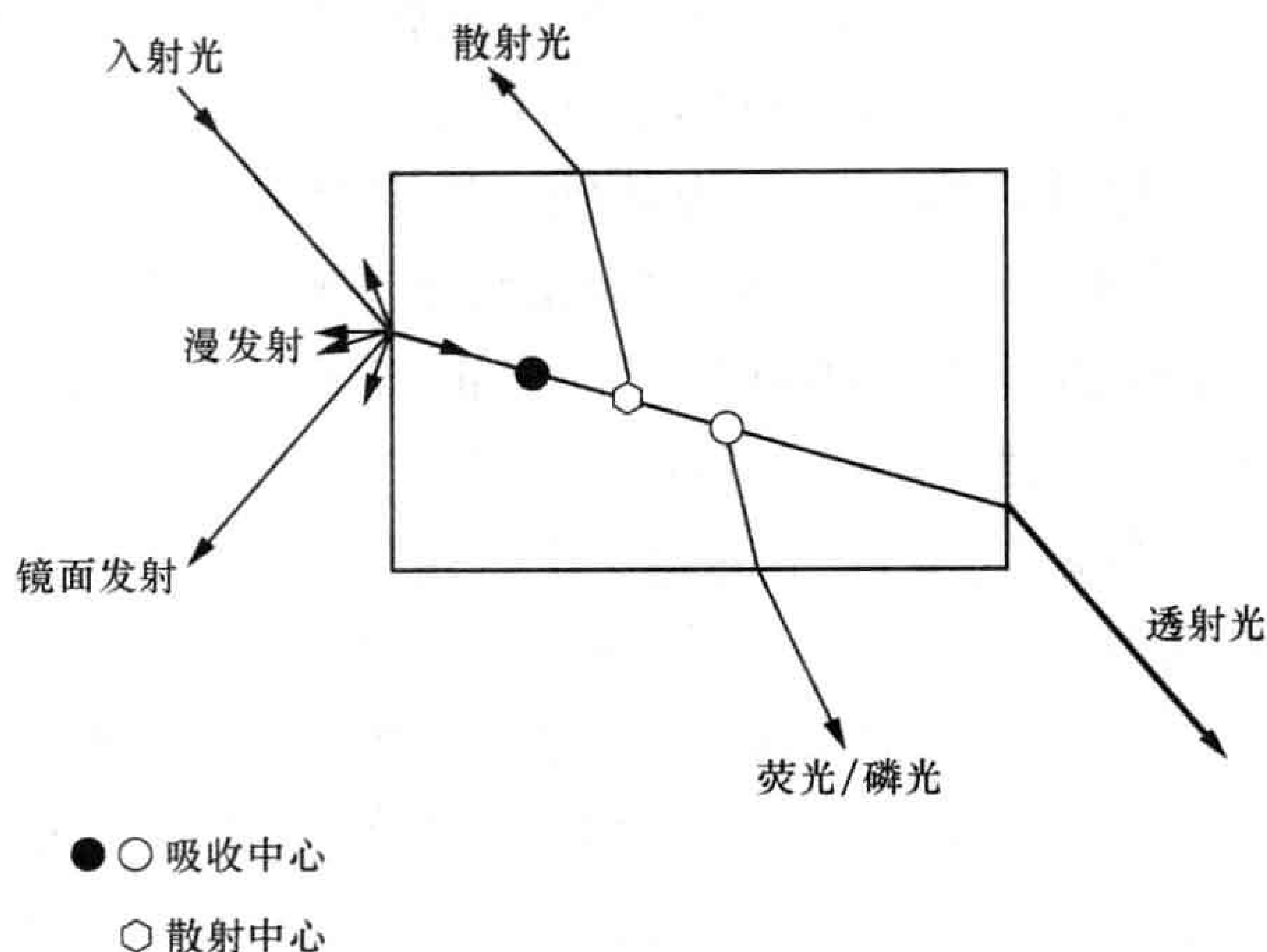


图 9.12 光与固体的相互作用

某些吸收中心可以再发射光，如荧光和磷光。依尺寸不同，散射中心可以反射光或衍射光。

因为缺陷被认为是吸收中心，当缺乏散射中心时，缺陷的出现会影响固体的外观和颜色。其中，了解最多的是可以吸收一个波长的辐射线，而释放另一个波长的辐射线的缺陷。荧光是指被外部辐射激发后，辐射线的即时发射。发射的辐射线具有比激发的辐射线更长的波长（较低的能量）。这种"能量损失"是经过非辐射转变（也称为声子协助的转变，或者更广泛地讲是变热）而被消耗，增加了晶格振动，导致荧光材料变热。磷光是辐射线的延迟发射，其实它与荧光是相同的。

413

荧光体是能转换一个波长辐射线成另外一个波长辐射线的材料，即从一个较高能量到较低能量的转换。发生荧光的一些过程往往涉及缺陷物种。基体（通常是非活性的）有一个掺入的缺陷，被称为激活剂 A，它能吸收能量和以较低能量光子形式重新发射（图 9.13a）。有时候激活剂 A 并不能直接吸收光子，在这种情况下，还需添加第二种缺陷中心——敏化剂 S。在这种情况下，敏化剂吸收激发辐射光子，传递能量到激活剂 A，协助其转换和发射（图 9.13b）。荧光体广泛应用在荧光灯（紫外到可见）、阴极射线管（CRT）显示（电子碰撞激发转变为可见光），以及闪烁器（X 射线和 γ 射线转变为可见光）中。

荧光体转换一个高能输入到一个较低能量输出。相反的过程是低能辐射转换成较高能量输出，这是所谓的频率上转换、反 Stokes（斯托克斯）荧光或者协同荧光。大部分频率上转换的研究涉及含有杂质缺陷的多晶体或玻璃态物质，这些缺陷具有成对的镧系离子形式，如Yb^{3+}/Er^{3+}（参见第 9.8.2 节）。

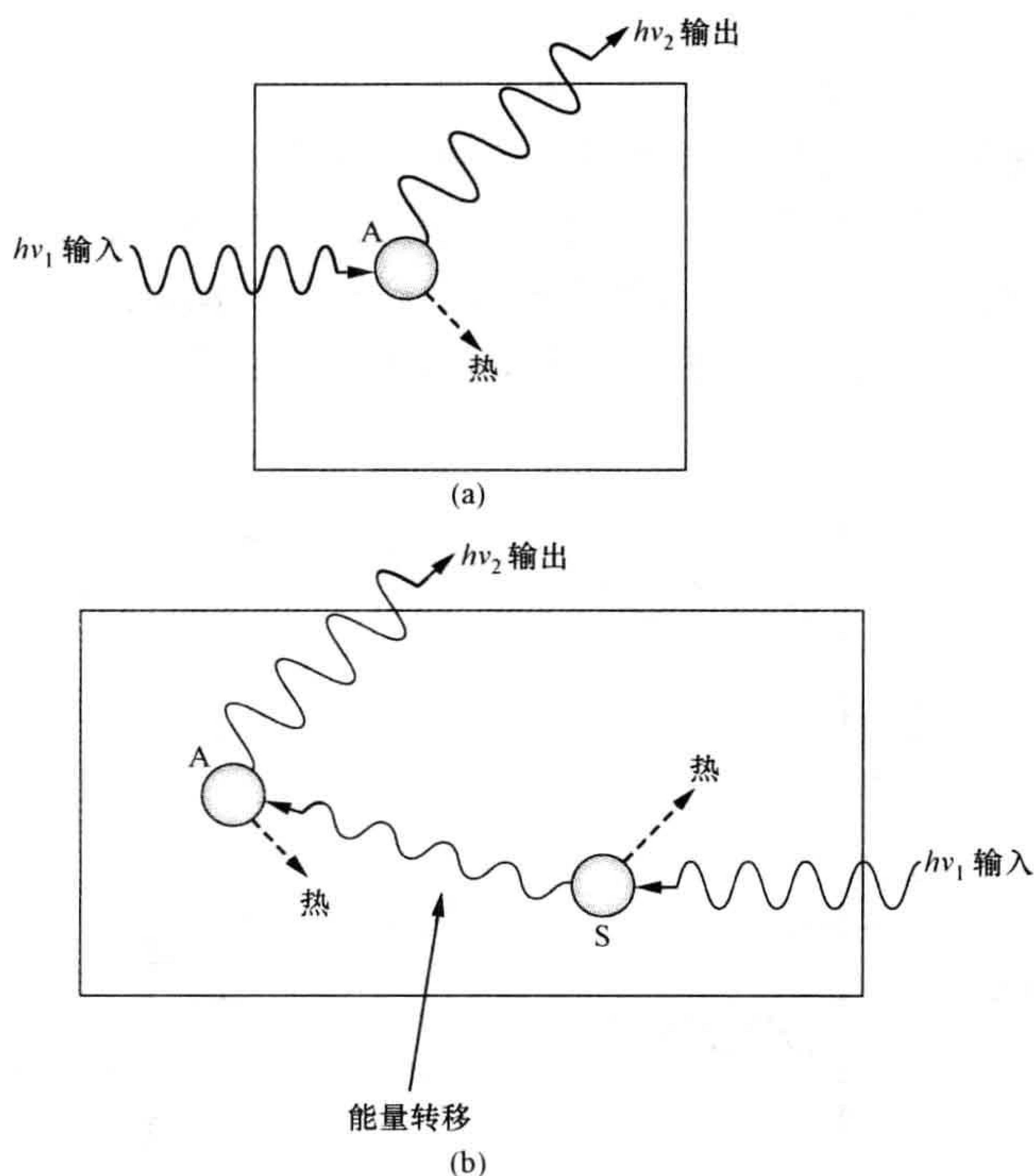


图 9.13 荧光和磷光

(a) 激活剂 A,吸收入射辐射,在较低频率下发射;(b) 敏化剂 S,吸收入射辐射,传给激活剂 A,协助其在较低频率下发射。

9.6.2 能级

光与吸收中心的相互作用涉及能量方面的变化。通过吸收中心的能量吸收,将引起它从一个低能的基态 E_0 到高能的激发态 E_1 跃迁(图 9.14a)。能量变化 ΔE 与频率 ν,或者波长 λ 的光激发和发射的关系是 414

$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中,h 是 Planck 常数,c 是光速。在上转换中,两个(更多)光子被吸收,促使能量提高到较高能级 E_2(E_3 等)(图 9.14b)。

当吸收中心从激发态返回到基态时,吸收中心将失去能量。能量可以通过从 E_1 到 E_0 被直接释放,相应的能量输出由下式给出:

$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

此式与激发辐射的表达式相同。相似的过程发生在那些输出的光子是输入光子两 415

倍能量的上转换过程中：

$$E_2 - E_0 = 2(E_1 - E_0) = 2\Delta E$$

通常，一些能量以振动能的形式被晶体吸收，通过一系列窄能隙能级，到达较低的稳定态 E_3。余下的能量，损失在返回到基态的过程中(图 9.14c)。被辐射光子的能量低于吸收光子的能量。当能量损失而到达较低稳定态 E_4 时，而后发射的低能光子超过激发态光子之和(图 9.14d)，一个相似的过程可发生在上转换中。

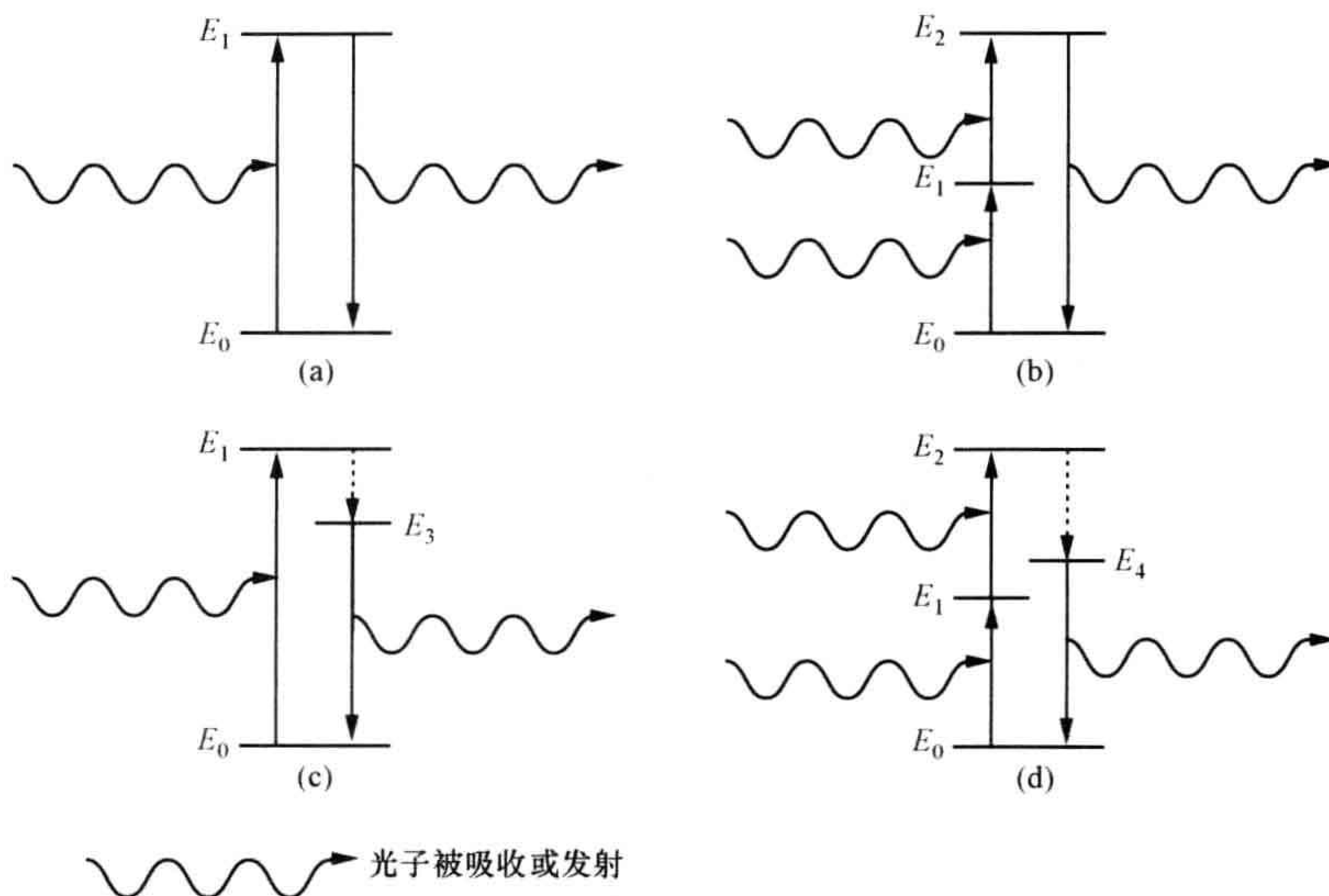


图 9.14 缺陷中的能量转换

(a) 能量的简单激发和释放；(b) 两个低能光子到一个高能光子的上转换；(c) 典型的荧光中，在转换到基态前，能量以热的形式释放到固体中(箭头所示)；(d) 两个低能光子到中间能态光子的上转换。

对于许多光学过程，每个能态的原子数是十分重要的。在热平衡下，两个能级 E_0 和 E_1 的相对数量可以通过 Boltzmann 定律给出：

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left[-\frac{(E_1 - E_0)}{kT}\right]$$

式中，N_1 是高能级 E_1 的数量；N_0 是低能级 E_0 的数量。对于相应光学跃迁的能量，在标准状况下，仅仅最低能量 E_0 态有非常大的数量。

416

9.6.3 固体中的能级

前一节中描述的能级必须看作是在固体中围绕缺陷展开的。固体中主要的能量分布情况是能带结构(参见补充材料 S2)。在最简单的描述中，较高能带(导带)与较低能带(价带)被一个固定的带隙分开。在真实结构中，能带结构是非常复杂的。

重要的缺陷能级是关于受主和施主掺杂能级(图 9.15)。施主掺杂会产生接近导带或者远离它的能级。相似地,受主掺杂会产生接近价带或者远离它的能级。将这些接近带边的能级称为浅能级,接近带隙中心位置的能级称为深能级。从价带到导带的跃迁能否发生与能级的深和浅有关。从浅能级到附近能带的跃迁与红外能有关,而深能级的跃迁将是高能的,在紫外光范围。与缺陷能级到价带或者到导带一样,跃迁能够发生在没有价带和导带参与的缺陷能级之间(图 9.15)。跃迁也能直接发生在价带和导带之间,即使在没有缺陷能级参与的情况下也是可以发生的。

含有氮或者硼杂质的金刚石,其颜色与缺陷能级有关。金刚石的带隙为 8.65×10^{19} J(5.4 eV),这个带隙太大而不能吸收可见光,因此金刚石是透明的。氮杂质占据正常碳原子位置而形成 N_C' 缺陷。氮有 5 个价电子,比碳要多一个。围绕氮杂质原子周围的电子中,有 4 个用来满足晶体结构的成键需要。来自于氮杂质原子多出的一个电子将位于能隙内形成一个在导带下方的施主能级 6.41×10^{-19} J (4 eV)。该能量在紫外区,对应的波长为 310 nm,但是吸收谱足够宽,其低能带边会延伸到超过 400 nm 的紫色区域。因此,含有少量氮杂质的金刚石在紫色区域有轻微的吸收,使该宝石呈现微黄色。当氮杂质的含量增加时,颜色变深。

417

对于硼杂质,将出现互补的情况。硼仅有 3 个外层价电子,而不是碳原子上的 4 个。每个硼杂质原子占据一个碳原子位置,形成 $B_C^{\cdot}$,这将在价带上方 0.64×10^{-19} J(0.4 eV)处产生一组新的受主能级。电子从价带跃迁到这个受主能级,有一个红外区域内的吸收峰,高能带边会延伸到 700 nm 的红光区域。因此,硼掺杂的金刚石可以吸收一些红外光,使整个宝石呈现蓝色。

在许多器件的应用中,光学跃迁是富有意义的,但是要弄清楚光产生的确切机制往往很困难。例如,在 N_2/H_2 气氛中还原的氧化锌(ZnO)薄膜在紫外光照射后有明亮的绿色发光。这个活性缺陷被认为是一个单独被离子化的氧空位 $V_O^{\cdot}$,在带隙中以深能级存在。然而,在光的产生上,提出了两个机制:电子从导带跃迁,形成一个中性缺陷 V_O,或者氧空位 $V_O^{\cdot}$ 缺陷与一个价带中的空穴相互作用,形成 $V_O^{2\cdot}$。Mg 掺杂会加宽氧化锌的能隙,将绿色发光变成蓝色发光。

通常,过渡金属离子中电子跃迁涉及电子在 d 轨道之间的移动(d-d 跃迁),在镧系元素中是 f 轨道之间的移动(f-f 跃迁)。在这些能量跃迁上,固体的能带结构仅起一小部分作用,当这些原子掺杂到晶体中,在氧化物宽带隙内它们可以被描绘成一系列的能级(图 9.15)。

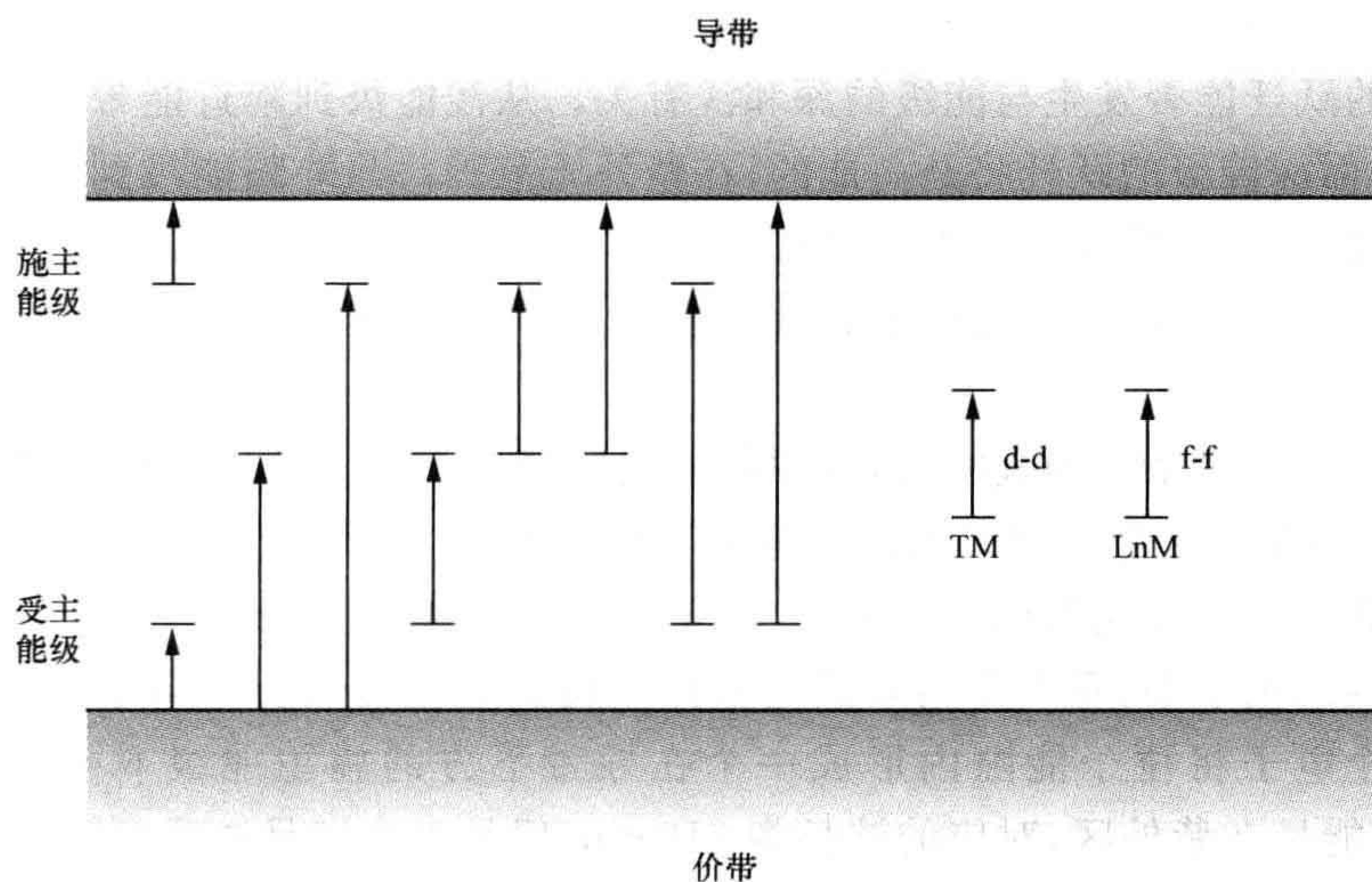


图 9.15　在固体中,涉及缺陷的一些可能的跃迁
涉及过渡金属(TM)离子的跃迁是在 d 轨道之间,涉及镧系元素(LnM)离子的跃迁是在 f 轨道之间。

9.7　颜料,矿物和宝石

9.7.1　过渡金属和镧系元素离子的颜色

颜料、矿物、宝石、玻璃和许多相关材料能通过杂质缺陷来变色,这些杂质缺陷能吸收部分入射的白光,而留下未吸收部分的光谱使固体着色。这些材料的颜色可以通过固体的吸收光谱来表征。一般无机物着色剂是过渡金属和镧系金属离子。颜色是离子自身的特征,源于部分占据的过渡金属离子 d 轨道之间(d-d 跃迁)或者部分占据的镧系金属离子 f 轨道之间的跃迁(f-f 跃迁)。

418

对于 3d 过渡金属离子,3d 轨道含有一个或者多个电子。当这些离子引入到固体中,与周围负离子相互作用,d 轨道被分裂。这些离子最常见的配位是八面体,在这个几何结构中,5 个 d 轨道能级分裂成两组,一个能量较高的 e_g 能级和三个能量较低的 t_{2g} 能级(参见补充材料 S6 以及图 9.6 和 9.7)。将较高能量组和较低能量组之间的能隙写为 Δ_{oct} 或者 10 Dq(oct)。d 轨道能量的重新排列称为晶体场分裂或者配位场分裂。

尽管 d 轨道能级分裂的方式仅仅与周围原子的几何结构有关,但分裂程度与

离子和邻近原子间的距离有关。短的原子间距离将导致大的分裂，即大的 Δ 值，这是由于强的晶体场作用。长的原子间距离产生小的分裂，即小的 Δ 值，这是由于弱的晶体场作用。离子产生的颜色是因为 d 电子在晶体场分裂产生的能级间运动。因此，实际感觉到的颜色是周围的配位多面体几何和尺寸二者的函数。

电磁辐射与孤立的过渡金属离子和固体中的离子的相互作用有很大的不同。在孤立离子的情况下，电子在锐的能级 E_0 和 E_1 之间运动(参见图 9.14)。这表示发出的光对应于一个确定的能级差，仅由一个频率(或者非常小的范围)组成。在固体中的情况下，d 轨道与周围结构的相互作用，尤其是晶格振动，表示在晶体中能级间的间距缓慢地从一个原子变化到另一个原子。由于晶体中能级的扩展，电子跃迁的固体吸收和发射由一系列钟形的曲线组成，而不是锐线组成。

镧系元素在部分填充的 4f 轨道上存在电子。由于涉及 4f 轨道上的电子跃迁，许多镧系金属离子展现出颜色。然而，镧系金属离子和 3d 过渡金属离子之间有很大的不同。镧系元素内的 4f 电子被外层电子构型($5s^2 5p^6 6s^2$)所屏蔽，受到晶体环境的影响非常小。因此，镧系元素的 4f 电子所具有的重要的光学和磁学性质几乎是不变的，与基体结构关系不大。而且其能级比过渡金属离子更锐利，其光谱与自由离子相似。

9.7.2 颜色和杂质缺陷

玻璃经常借由过渡金属离子，如 Mn^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、镧系元素或者锕系[①]元素实现着色。Co^{2+} 杂质添加到石英玻璃中，使其出现明亮的蓝光；一般窗玻璃的灰绿色是因为 Fe^{2+} 杂质的存在。陶瓷生产中用的许多颜料含有过渡金属离子作为颜色中心。相似地，许多稀有宝石和准宝石具有的价值是归因于颜色，这与它们含有大量的过渡金属杂质有关。例如，红宝石是由氧化铝 Al_2O_3(刚玉)组成，含有微量的 Cr^{3+}(参见第 1.4 节)。 419

举一个简单而有足够代表性的例子以便说明这些原理。含有 Cu^{2+} 的化合物的颜色是蓝绿色，如硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，蓝铜矿 $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$，孔雀石 $Cu_2(OH)_2(CO_3)$。铜离子是八面体配位。围绕氧离子的八面体晶体场将 Cu^{2+} 的 d 轨道分裂成两组，如前面所述。有 9 个 d 电子分布在轨道上，以至于在较高能量的 e_g 上存在一个空位(图 9.16a)。激发一个电子从低能的 t_{2g} 到高能的 e_g 的能量(等于 Δ_{oct})在吸收光谱中将产生一个峰(图 9.16b)。对于 $Cu(H_2O)_6^{2+}$ 的情况，硫酸铜中的颜色来源于周围水分子的氧原子配位，其八面体晶体场分裂 Δ_{oct} 的值是 2.58×10^{-19} J(1.61 eV)。这一能量跃迁产生一个最大波长接近 770 nm 的近红外

① 在核能工业出现之前，铀的主要应用是玻璃的添加剂，用以产生黄绿色着色。

420 吸收峰。该峰的高能带边进入了可见光谱的红色末端，优先吸收红光，而使观察者感知到蓝光。蓝铜矿和孔雀石的配位构型在尺寸上稍微有些不同。尽管这仅仅很小地改变化合物的 Δ_{oct} 值，但是吸收带位置的改变足以区分这些矿物彼此的颜色以及它们与硫酸铜颜色的差别。

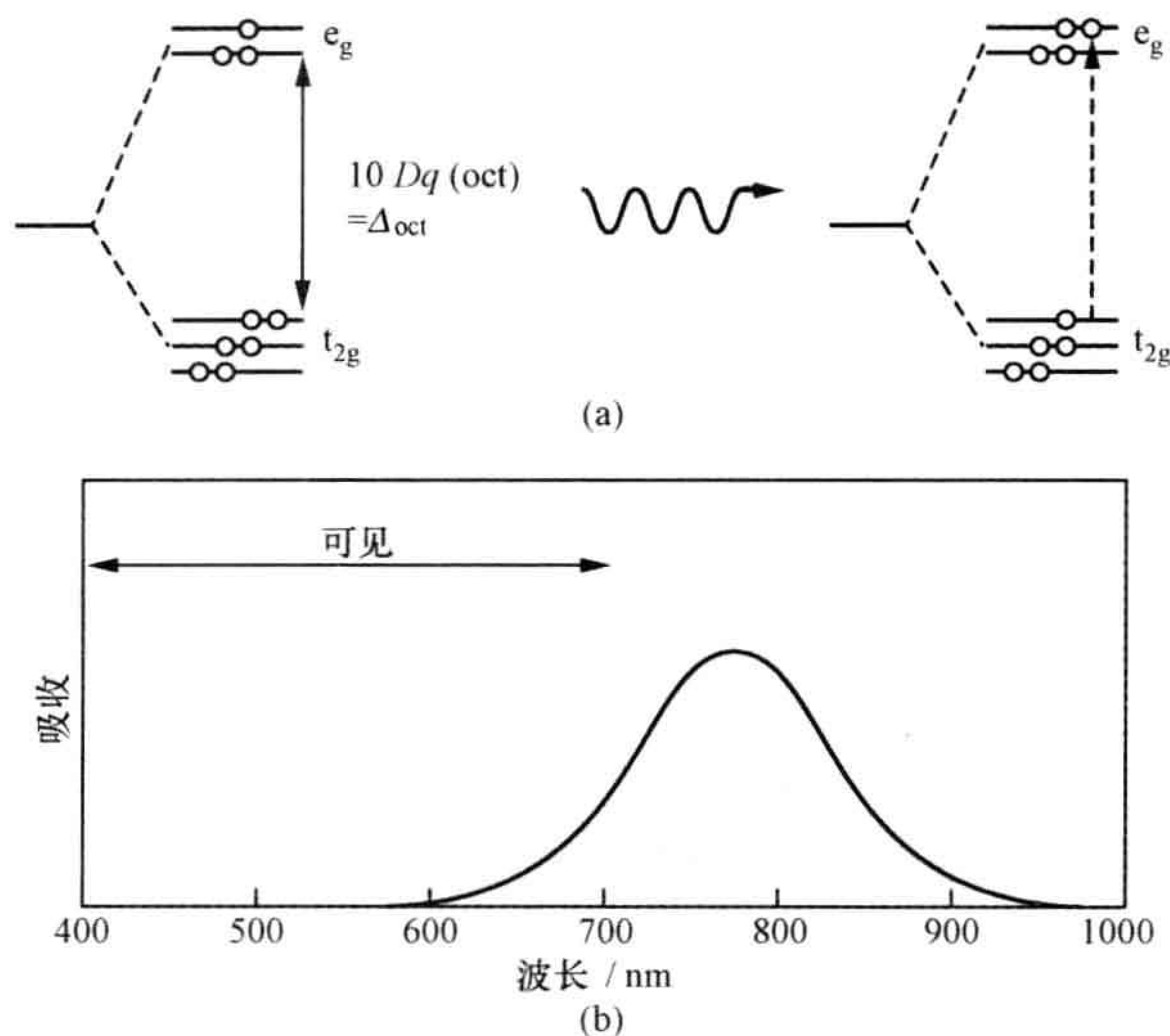


图 9.16 八面体配位中 Cu^{2+} 离子的颜色

(a) 在辐射的吸收之前和之后，电子分布在分裂 d 轨道 t_{2g} 和 e_g 之间；(b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 中 Cu^{2+} 的吸收谱示意图。

晶体场的强度对过渡金属离子颜色的影响可以通过比较红宝石和绿宝石获得。这两种矿物都是通过八面体位置的 Cr^{3+} 来着色。绿宝石具有绿玉石 ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) 结构，其颜色源于八面体位置的 Al^{3+} 被微量 Cr^{3+} 替代。在绿玉石结构中，围绕着 Cr^{3+} 离子的八面体大于氧化铝中的八面体，所以在绿宝石中 Cr^{3+} 受到的晶体场比红宝石中的要弱，其 Δ_{oct} 值较小。因此，尽管总体上能级图是相似的，由于晶体场的变化，能级的移动明显地改变了可感知的颜色，从红到绿。注意到镧系元素掺杂固体的颜色没有发生如此大的变化，这是因为其 f 电子能级被很好地与外界屏蔽。

在所有这些例子中，引起颜色的物种（通常）是过渡金属或者镧系金属离子的置换式缺陷。着色程度可以通过改变杂质的数量来调整，或者通过调整共掺杂物去改变周围晶体结构的维度。因此，无色晶体可以通过两个替代杂质的掺杂而形成黑色，一部分吸收了可见光谱中的低能黄光部分，另一部分吸收了高能的蓝光区域。颜料 $Zn_{7-x}Co_xSb_2O_{12}$ 的黑色就是因为这样的双吸收。在这样一些有反尖晶石型结构的材料中，Co^{2+} 离子占据八面体和四面体位置。其颜色是来源于 Co^{2+} 替代

Zn^{2+}离子而形成的置换式缺陷。八面体位置Co^{2+}离子的吸收集中在红-黄光，四面体位置Co^{2+}离子的吸收为蓝光，使之整体显黑色。

9.8 光致发光

9.8.1 能量降低和下转换

当颜料和相关材料是通过缺陷吸收辐射而着色时，发光材料是通过来自缺陷的发射光线而着色。这些材料的颜色可以通过它们的发射谱来表征。过渡金属或者镧系金属杂质离子仍然是引起这些现象的主要缺陷，在前一节中描述的能级是与之相关的。为了杂质中心发射光线，它们必须获得能量，上升至较高能态。在光致发光中，包括荧光灯，是通过吸收紫外线实现的。对于高效率器件，这种吸收必须很快且对应量子力学允许的跃迁。通常，金属离子轨道与附近的负离子轨道之间的相互作用产生一个宽的能带，这些跃迁要跳过宽的能带。为了将紫外(UV)激发射线转换成可见光，必须损失部分能量。这是通过将能量转换为晶体结构振动能，即热能实现的。这种跃迁通过了一系列的紧密排列能级，从而到达低能级，其过程并不会向外发射光子，这之后光的发射才是可能的。因为从高能输入到低能输出的变化，光致发光有时候被称为下转换。

421

光致发光的一般原理可以用三基色荧光灯来解释。它们采用了可发射相等数量的红、蓝和绿光的混合荧光体，每种荧光体都能从氧化物基体中的杂质原子产生有色发射。最好的红光发射体是Eu^{3+}掺杂入Y_2O_3基体中而形成的Eu_Y缺陷。紫外线很容易地被吸收，归因于电荷在Eu^{3+}和O^{2-}之间的跃迁。然后失去的能量以无辐射形式转移到周围的基体中，直到Eu^{3+}离子到达上部的f电子能级。波长为612 nm的光子(对应能级$^5D_0$-$^7F_2$之间的跃迁)被发射，从而使离子返回至基态。绿光发射来自于同敏化剂(通常为Ce^{3+})耦合的Tb^{3+}离子，发射波长接近550 nm处，主要来自于$^5D_4$-$^7F_5$跃迁。典型的基体材料是$La(Ce)PO_4$、$LaMg(Ce)Al_{11}O_{19}$和$La(Ce)MgB_5O_{10}$。每一种情况都是Tb^{3+}和Ce^{3+}替代La^{3+}，形成Tb_{La}和Ce_{La}缺陷。蓝光发射是Eu^{2+}离子产生的。对于Eu^{2+}离子，最广泛用作基体晶格材料的是$BaMgAl_{11}O_{19}$和$Sr_4Al_{14}O_{25}$。然而，在β-氧化铝的结构中掺杂Eu^{2+}作为一种可选择的方法已经被广泛研究。在这些材料中，Eu^{2+}占据Beevers-Ross位和反Beevers-Ross位，这两个位置原来是被Na^+占据，因此形成$Eu_{Na}^{\cdot}$缺陷(参见第6.6节)。

所有缺陷中心的发射谱与掺杂程度和基体结构有关。由于对一般颜色视觉上的敏感性，感觉到的颜色在掺杂浓度或者基体结构变化很小的情况下也能发生明显的改变。因此，尽管对基于缺陷的颜色产生原理有所理解，但是要获得令人满意的实用荧光体，还需要高超的技艺。

9.8.2 上转换

上转换是光致发光的反向过程。对于后者，高能紫外辐射线转变成可见光。而在上转换中，低能的红外辐射线转变成可见光。大部分上转换研究是涉及含有镧系元素(尤其是Er^{3+}、Tm^{3+}、Ho^{3+}和Yb^{3+}，作为缺陷吸收中心)的多晶或者玻璃态基体。Er^{3+}离子受到关注是因为，在低价格二极管激光器发射于波长接近 800 nm 和 900 nm 的激发下，就能实现上转换。许多基体结构，包括二元氧化物Y_2O_3、Gd_2O_3和ZrO_2，钙钛矿型结构$BaTiO_3$、$SrTiO_3$和$PbTiO_3$，氟化物如$NaYF_4$，以及氧化物和氟氧化物玻璃等，已用于上述离子掺杂。上转换的效率很大程度上依靠基体材料的性质和掺杂量。一般而言，活性离子的低浓度的数量级为 1%。在这样的浓度下，离子形成彼此孤立的点缺陷。在较高浓度下，杂质离子趋向团聚，以及其他的能量损失机制影响上转换。

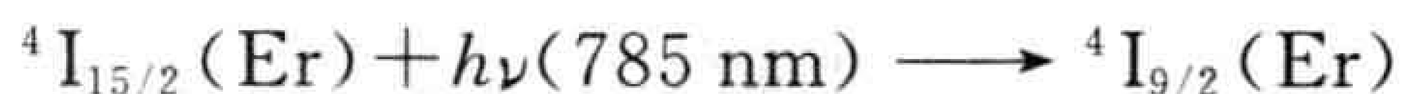
422

通过活性离子，上转换的能量主要以两个方式获得。在第一个方式中，离子本身能吸收不止一个光子。第一个光子激发离子，使其从基态到激发能级，这涉及基态吸收(GSA)的过程。随后另一个光子被离子吸收，使该离子到达更高的能级，这涉及激发态吸收(ESA)过程。在第二个方式中，能量被另一个离子吸收，能量转移到发射体，这是一个称为能量转移(ET)的机制。在每一种情况下，上转换输出的强度I_{up}都与激发射线的强度I_{ex}有关，可表示为

$$I_{up} \propto I_{ex}^{n}$$

式中，n是每个发射的上转换光子需要离子吸收光子的数量。$\lg I_{up}$与$\lg I_{ex}$的关系图将给出过程机制的信息。

用大约 1%的Er^{3+}掺杂氧化物CeO_2为例说明仅涉及一个活性离子的上转换。Er^{3+}离子替代Ce^{4+}，形成低浓度的Er'_{Ce}缺陷，该缺陷随机分布在氧化物基体中。波长为 785 nm 的近红外光子的照射将激发Er^{3+}离子从$^4I_{15/2}$基态到$^4I_{9/2}$能级，这是 GSA 机制：



$$^4I_{15/2}(Er) + h\nu(785\ nm) \longrightarrow {}^4I_{9/2}(Er)$$

这些离子失去能量，立即转变成声子(晶格振动)，称为衰变或者弛豫，到达$^4I_{11/2}$和$^4I_{13/2}$能级：



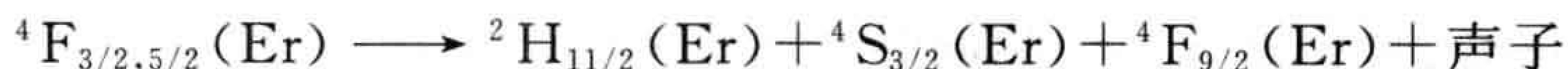
$$^4I_{9/2}(Er) \longrightarrow {}^4I_{11/2}(Er) + {}^4I_{13/2}(Er) + \text{声子}$$

(图 9.17a)。具有这两个能级的离子进一步通过 ESA 机制激发，从照射的 785 nm 放射线获得能量。具有$^4I_{11/2}$的离子被激发到双重态$^4F_{3/2,5/2}$。



$$^4I_{11/2}(Er) + h\nu(785\ nm) \longrightarrow {}^4F_{3/2,5/2}(Er)$$

这些态随后通过内部能量损失发生衰变至$^2H_{11/2}$、$^4S_{3/2}$和$^4F_{9/2}$能级。



$$^4F_{3/2,5/2}(Er) \longrightarrow {}^2H_{11/2}(Er) + {}^4S_{3/2}(Er) + {}^4F_{9/2}(Er) + \text{声子}$$

423

(图 9.17b)。具有$^4I_{13/2}$能级的离子取相似的路径，被激发到$^2H_{11/2}$能级：



$$^4I_{13/2}(Er) + h\nu(785\ nm) \longrightarrow {}^2H_{11/2}(Er)$$

随后弛豫到$^4S_{3/2}$和$^4F_{9/2}$能级：



$$^2H_{11/2}(Er) \longrightarrow {}^4S_{3/2}(Er) + {}^4F_{9/2}(Er) + 声子$$

(图 9.17c)。随后从$^2H_{11/2}$、$^4S_{3/2}$和$^4F_{9/2}$能级损失能量产生绿光和红光发射： 424



$$^2H_{11/2}(Er) \longrightarrow {}^4I_{15/2}(Er) + h\nu(525\ nm，绿色)$$



$$^4S_{3/2}(Er) \longrightarrow {}^4I_{15/2}(Er) + h\nu(550\ nm，绿色)$$



$$^4F_{9/2}(Er) \longrightarrow {}^4I_{15/2}(Er) + h\nu(655\ nm，红色)$$

(图 9.17d)。上转换谱是由三个主峰组成(图 9.18)。所有来自Er^{3+}的上转换谱(包括下面的能量转移)都是相似的，但是这三个峰的相对强度随缺陷浓度和基体的不同而变化。

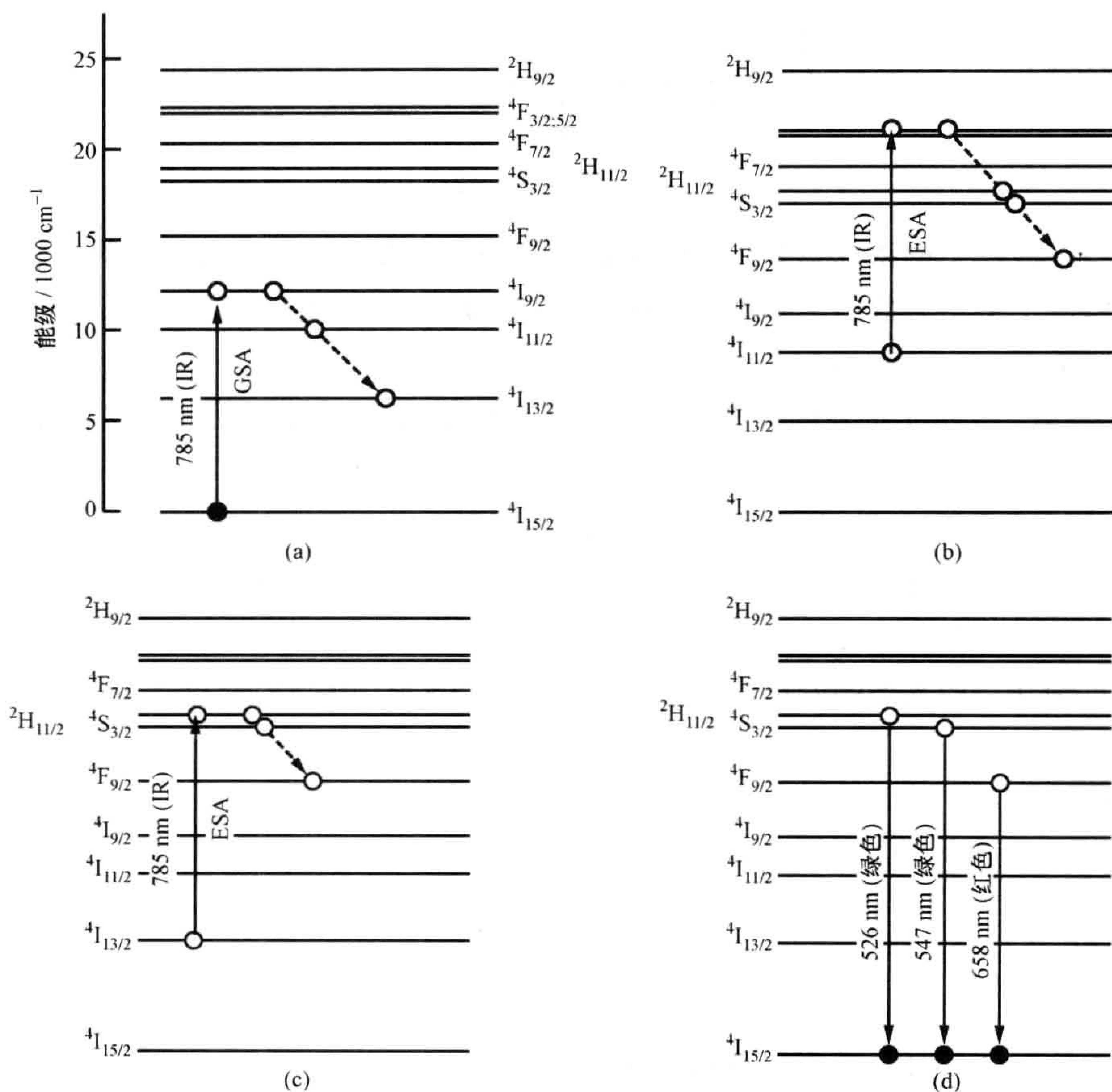


图 9.17 表示重要的上转换跃迁的 Er^{2+} 的简单能级图

(a) GSA 和弛豫；(b) ESA 和弛豫；(c) ESA 和弛豫；(d) 绿光和红光发射。[GSA=基态吸收；ESA=激发态吸收。光谱能量单位(cm^{-1})的换算关系：$25000\ cm^{-1} = 3.1\ eV = 5.0 \times 10^{-19}\ J$。]

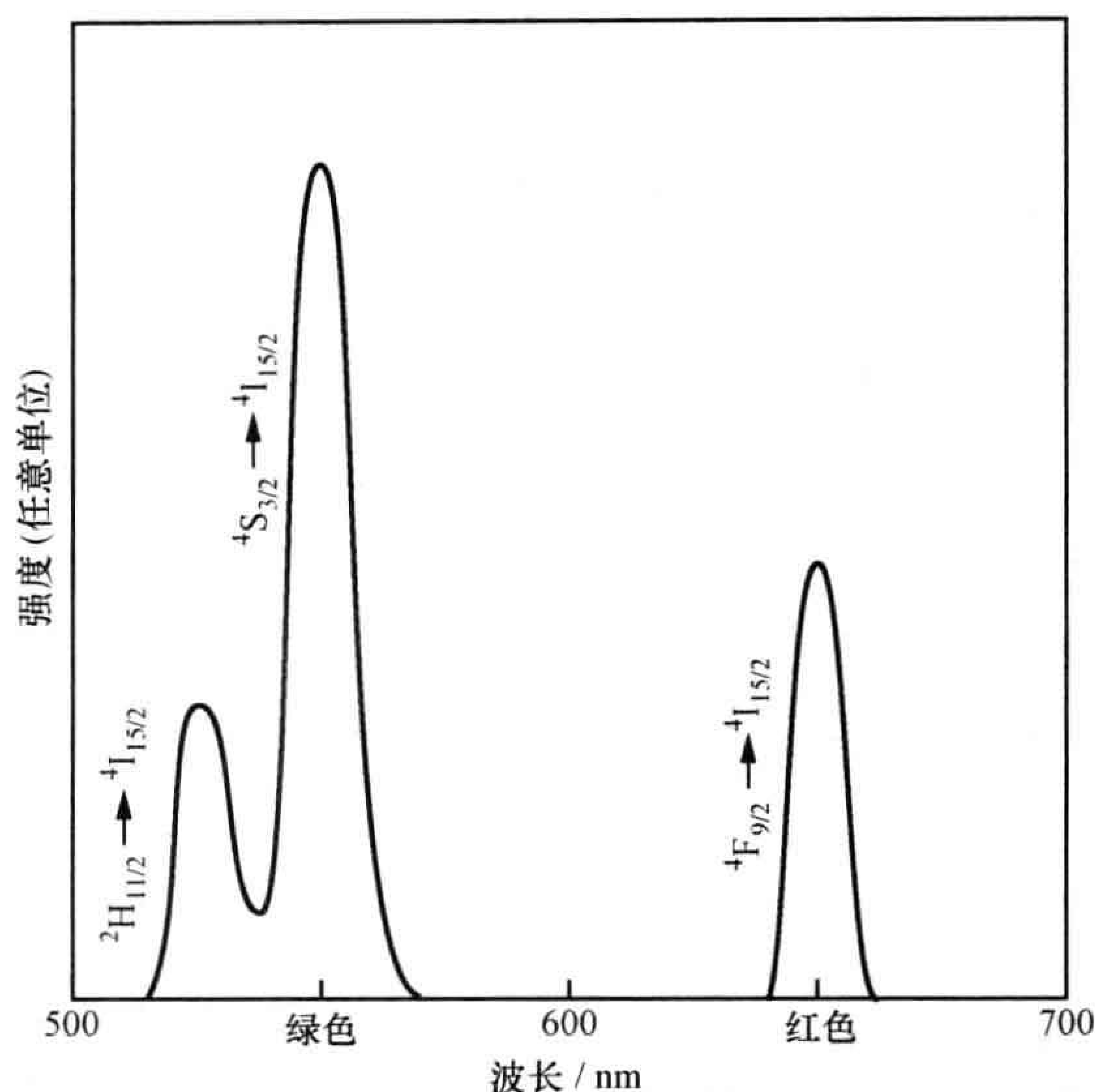


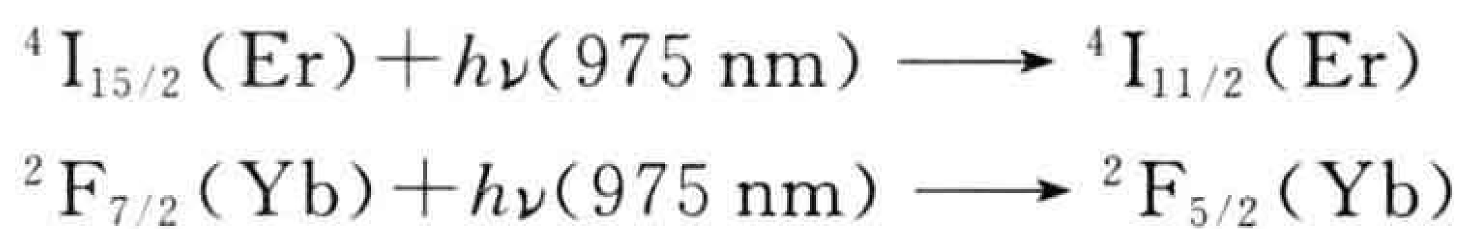
图 9.18 Er^{3+} 离子的上转换发射谱

当杂质Er^{3+}的浓度达到 3%时,ET(能量转移)成为主要的机制。为了在这个掺杂浓度上实现有效的上转换,采用了一对离子。其中的一个离子从红外光源有效吸收能量,然后转移到另一个。共掺杂Er^{3+}/Yb^{3+}产生了很强的绿光发射。Yb^{3+}/Tm^{3+}产生了很强的蓝光发射。在这两种情况中,吸收入射红外线的离子是Yb^{3+}离子,然后转移能量到活性离子。一般而言,吸收中心Yb^{3+}的浓度大约是 20%,而活性Er^{3+}和Tm^{3+}离子的浓度大约是 1%。

适合能量转移(ET)过程的红外线能级能匹配Yb^{3+}离子从基态${}^2F_{7/2}$能级到${}^2F_{5/2}$能级的能量跃迁,采用输出为 975 nm 的激光。这个能量也匹配Er^{3+}中心从${}^4I_{15/2}$到${}^4I_{11/2}$的基态吸收(GSA)跃迁,但是来自Yb^{3+}中心的能量转移(ET)是主要过程:

425

GSA



$$ {}^4I_{15/2}(Er) + h\nu(975\ nm) \longrightarrow {}^4I_{11/2}(Er) $$

$$ {}^2F_{7/2}(Yb) + h\nu(975\ nm) \longrightarrow {}^2F_{5/2}(Yb) $$

ET



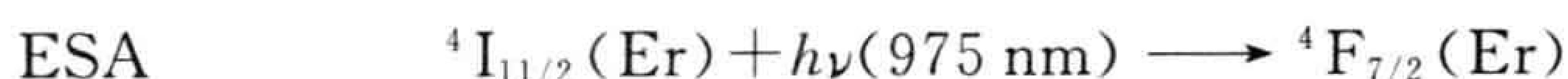
$$ {}^2F_{5/2}(Yb) + {}^4I_{15/2}(Er) \longrightarrow {}^2F_{7/2}(Yb) + {}^4I_{11/2}(Er) $$

部分激发态${}^4I_{11/2}(Er)$的离子弛豫到${}^4I_{13/2}$能级,即



$$ {}^4I_{11/2}(Er) \longrightarrow {}^4I_{13/2}(Er) + \text{声子} $$

(图 9.19a)。在激发过程的第二个阶段可用三个机制中的任何一个表示。两个与上面描述的相似:吸收一个光子(ESA),或者从Yb^{3+}获得能量(ET)。


ESA $^4I_{11/2}(Er)+h\nu(975\ nm)\longrightarrow {^4F_{7/2}}(Er)$


ET $^2F_{5/2}(Yb)+{^4I_{11/2}}(Er)\longrightarrow {^2F_{7/2}}(Yb)+{^4F_{7/2}}(Er)$

第三个机制发生在两个激发态的Er^{3+}离子交换能量，导致其中一个离子进一步激发，另一个回到基态——称为交叉弛豫(CR)过程。

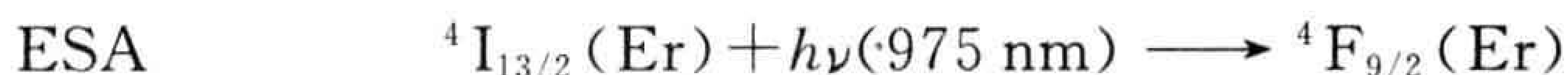

CR $^4I_{11/2}(Er)+{^4I_{11/2}}(Er)\longrightarrow {^4F_{7/2}}(Er)+{^4I_{15/2}}(Er)$

密集的$^4F_{7/2}$(Er)能级能够失去能量，回到$^2H_{11/2}$(Er)和$^4S_{3/2}$(Er)能级：


$$^4F_{7/2}(Er)\longrightarrow {^2H_{11/2}}(Er)+{^4S_{3/2}}(Er)+{^4F_{9/2}}(Er)+\text{声子}$$

(图 9.19b)。

尽管这个过程定位于$^4F_{9/2}$(Er)能级，但是更有效的方式是通过下面的$^4I_{13/2}$(Er)能级跃迁，以及$^4I_{11/2}$(Er)能级的非辐射弛豫。


ESA $^4I_{13/2}(Er)+h\nu(975\ nm)\longrightarrow {^4F_{9/2}}(Er)$


ET $^2F_{5/2}(Yb)+{^4I_{13/2}}(Er)\longrightarrow {^2F_{7/2}}(Yb)+{^4F_{9/2}}(Er)$


CR $^4I_{13/2}(Er)+{^4I_{11/2}}(Er)\longrightarrow {^4F_{9/2}}(Er)+{^4I_{15/2}}(Er)$

(图 9.19c)。与上面类似，发射跃迁可以描述为 426


$$^2H_{11/2}(Er)\longrightarrow {^4I_{15/2}}(Er)+h\nu(525\ nm,\text{绿色})$$


$$^4S_{3/2}(Er)\longrightarrow {^4I_{15/2}}(Er)+h\nu(550\ nm,\text{绿色})$$


$$^4F_{9/2}(Er)\longrightarrow {^4I_{15/2}}(Er)+h\nu(655\ nm,\text{红色})$$

(图 9.19d)。尽管激发过程很复杂，能量转移步骤是最有效率的，是主要的能量输出方式。 427

上转换效率可以定义为下面的比率：

$$\text{效率}=\frac{\text{在}\lambda\text{波长的发射功率}}{\text{吸收的功率(红外)}}$$

上转换效率是低的，并随激活剂和敏化剂离子浓度的不同而变化。观察到的最大效率出现在活化中心的浓度大约是1%～3%。高于这个值，增加了从Er^{3+}到Yb^{3+}回转迁移以及增加镧系元素离子间的相互作用，导致团簇的形成和 Yb^{3+}-Yb^{3+}能量转移，从而限制了效率。 428

人们已认识许多其他的上转换过程。从Yb^{3+}/Tm^{3+}耦合的蓝光发射，其中活化发射体是缺陷Tm^{3+}中心，主要是由于来自Yb^{3+}中心有效激发 ET 过程。用氟化玻璃基体内的Pr^{3+}缺陷研究了双频率上转换。利用一个泵浦波长的发光导致GSA，与此同时利用第二个泵浦波长的发射，借助于 ESA 进一步激发 GSA 中心。双激发缺陷将发射红光。上转换和可见光输出仅仅发生在两束光线交叉区域。

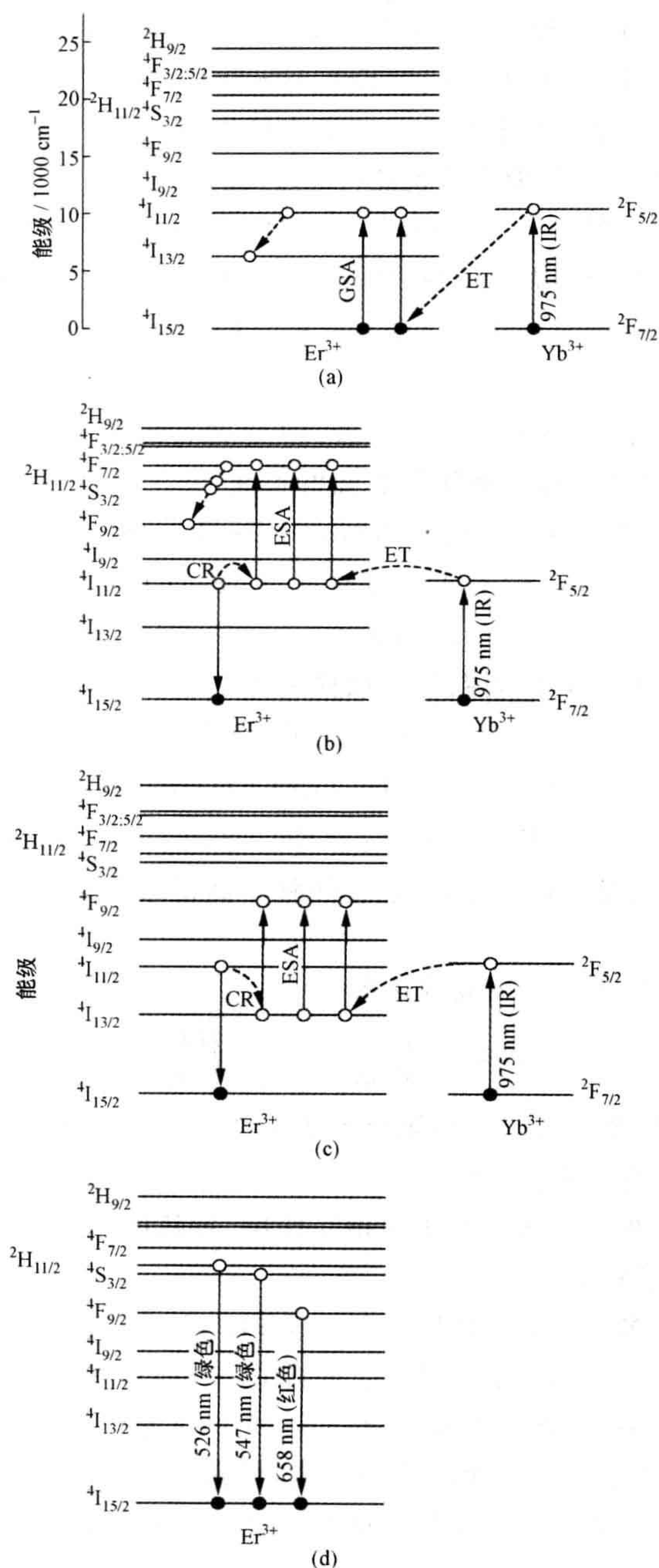


图 9.19　表示 Er^{3+}/Yb^{3+} 耦合重要的上转换和能量跃迁转移的简化能级图

(a) GSA、ET 和弛豫；(b) CR、ESA、ET 和弛豫；(c) CR、ESA 和 ET；(d) 绿光和红光的发射。[GSA＝基态吸收；ESA＝激发态吸收；CR＝交叉弛豫。光谱能量单位(cm^{-1})的换算关系：25000 cm^{-1}＝3.1 eV＝5.0×10^{-19} J。]

9.9 固体激光器

9.9.1 辐射的发射

通过发射一个适当能量的光子，处于能级 E_1 的高激发态离子能返回到基态 E_0（图 9.20a），被发射光子的能量为 $\Delta E=E_1-E_0$，光子将在被称为自发辐射发射的过程中随机发射。当大量的光子以这样的过程从固体中发射，光波彼此并不同步，因此，光是非相干的。然而，当离子处于激发态时，一个有 ΔE 能量的光子与离子作用，将触发其返回至基态，发射另一个 ΔE 能量的光子（图 9.20b）。这就是辐射的受激辐射过程。在这样的情况下，这两个光波是同步的，因此是相干的。在热平衡条件下自发发射与受激发射的比率可表示为

$$R=\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1$$

式中，h 是 Planck 常数；ν 是辐射频率；k 是 Boltzmann 常数；T 是热力学温度（K）。对于光来说，$R\gg1$，自发发射是光子释放的主要方式。 429

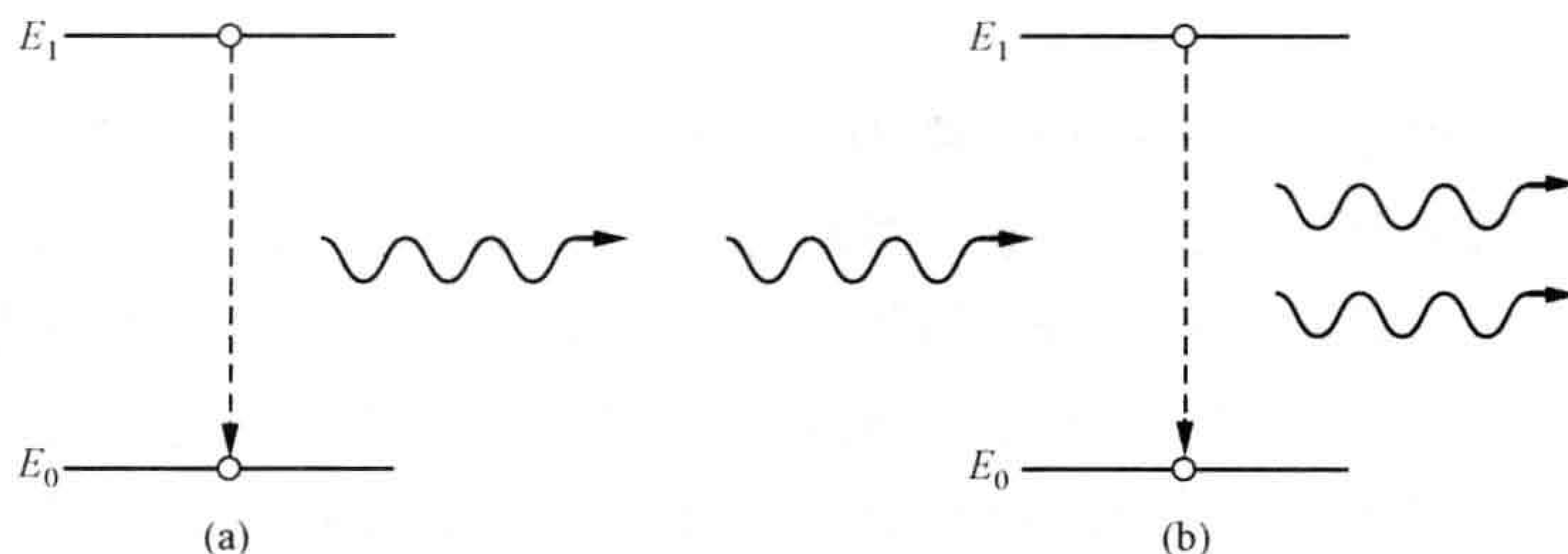


图 9.20 光发射

(a) 正常自发发射产生非相干光；(b) 受激发射产生相干光。

激光器是一种通过受激发射方式产生相干光的器件。激光（light amplification by stimulated emission of radiation，LASER）是辐射的受激发射光放大的简称。为了在某些体系中能发生受激发射，有必要绕开 Boltzmann 定律确定的平衡态（参见第 9.6.2 节），设法使处于激发态 E_1 的原子数大于处于基态 E_0 的原子数，这种情况的出现称为数值反转，是激光产生的前提条件。此外，必须有可能克服上面提到的自发发射与受激发射的相对比率的限制。能够实现的方式将在下面以红宝石激光器和钕激光器为例进行描述。

9.9.2 红宝石激光器：三能级激光器

生产的第一台激光器是红宝石激光器，它发明于 1960 年。红宝石是一种氧化铝晶体（刚玉，Al_2O_3），含有大约 0.5%Cr^{3+} 离子。作为置换式缺陷Cr_{Al}，激光发生

及其颜色完全与这些缺陷有关。

在激光行为中,重要的能级是Cr^{3+} 3d 轨道在(稍微畸变)八面体内晶体场分裂的结果。Cr^{3+}离子上的3个d电子产生两组能级,一组是所有的电子自旋向上(↑↑↑),记为自旋多重度① 4,另一组是一个自旋对耦合(↑↓↑),记为自旋多重度2。自旋多重度的意义是涉及颜色的电子跃迁(光学跃迁)仅容许在电子自旋的总量,即自旋多重度并不改变的能级之间。这被称为自旋允许跃迁。当基态$^4A_2$有自旋平行的电子时,允许的跃迁也应是多重度为4的态:

$$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 \quad (在波长 556\ nm,吸收黄光和绿光)$$

$$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 \quad (在波长 407\ nm,吸收紫光)$$

(图9.21a)。在红宝石中,处于$^4T_2$或$^4T_1$激发态的Cr^{3+}离子有可能损失能量到晶体结构中,而下移到能级^2E。吸收的能量加剧了晶格的振动,红宝石晶体被加热。这样的过程是非辐射过程或者声子辅助跃迁。因为没有光子发射,与自旋多重性无关。因此,在用白光照射红宝石发射的过程中,Cr^{3+}离子将被激发到$^4T_2$和$^4T_1$能级,并且相当大数量的离子最终处于^2E态,而不是回到基态。因为两个能级的自旋多重度不同,从^2E态到$^4A_2$基态的跃迁被禁止,意味着可能出现基态与^2E态之间的数值反转。

430

激光器运转以下列方式进行。强烈的白光闪耀到晶体上,该过程称为光泵浦。这使Cr^{3+}离子激发到$^4T_2$和$^4T_1$态。然后通过非辐射的方式损失能量,“涌进”^2E态。开始的强烈闪耀将引起在^2E态到$^4A_2$基态之间的数值反转。在泵浦闪耀开始后0.5 ms,一些自发发射将从^2E态开始发生。这些初始的光子被来回反射,引起其他^2E能级的受激发射。一旦开始,受激发射即以雪崩方式快速消除这些能级上的激发态电子,从红宝石中涌出一股波长694.3 nm的相干红色激光(图9.21b)。

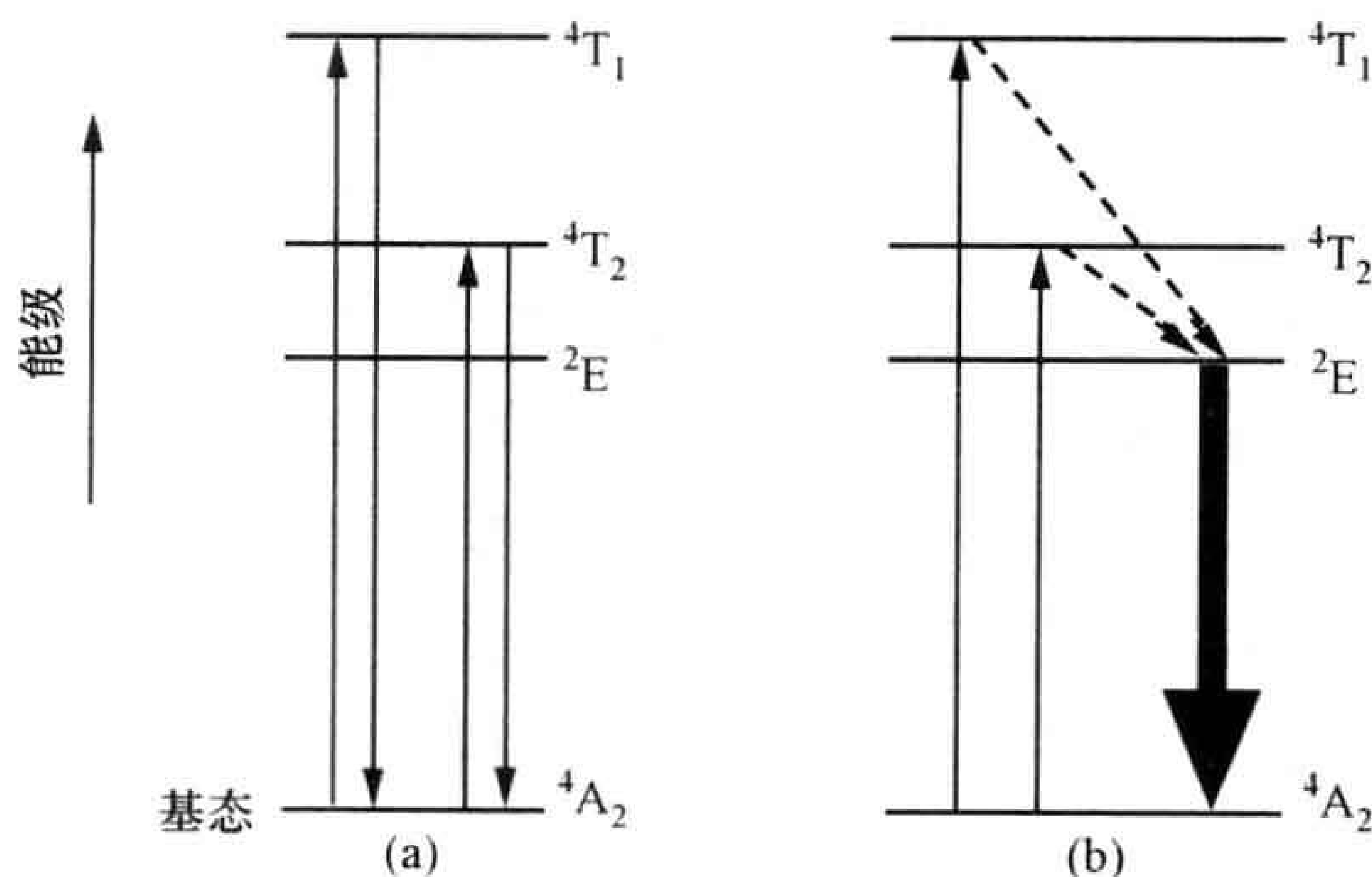


图9.21 红宝石激光器

(a)与红宝石颜色相关的主要跃迁;(b)与激光发生相关的主要跃迁。

① 多重度被记为光谱符号的上标,表示状态的能量,例如,能级$^4A_2$就有多重度4。

随着这种光的爆发，上部能级变成空的。一般，红宝石激光器在很短时间内爆发式地发射能量，持续的时间大约 1 ms。这个过程称为脉冲工作状态。因为工作过程中涉及三个能级，红宝石激光器也被称为三能级激光器。这三个能级分别是基态$^4A_2$、光学吸收或泵浦达到的激发态$^4T_2$和$^4T_1$，以及通过非辐射跃迁达到的长寿命中间态^2E，在该能级与基态能级之间产生激光。

9.9.3 钕(Nd^{3+})激光器：四能级激光器

采用替代的钕(Nd^{3+})作为活性缺陷的固态激光器已经得到了广泛使用。实际的激光器含有 1% Nd^{3+} 掺杂。最常见的主体材料是玻璃、钇铝石榴石(YAG) $Y_3Al_5O_{12}$和钨酸钙$CaWO_4$。在晶相的基质结构中，对增益产生贡献的缺陷是Nd_Y和$Nd_{Ca}^{\bullet}$。

发生在Nd^{3+}离子激光器中的重要跃迁源于电子所处的 f 轨道能级之间。f 电子能级是很锐的能级，因为它们通过外层电子轨道屏蔽了周围晶体结构的影响，该能级类似于自由离子能级。在 5f 电子能级上方存在大量宽的能带，这源于 5d 和 6s 轨道与周围原子的相互作用(图 9.22)。 431

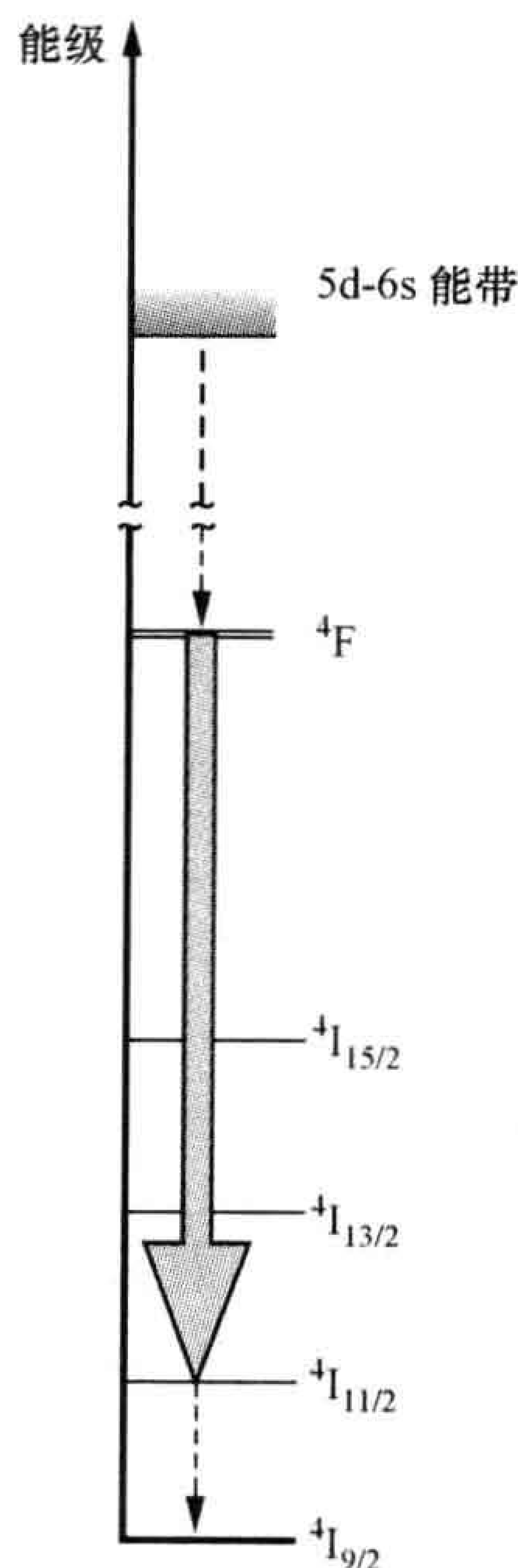


图 9.22 钕激光器中最重要的能级

泵浦跃迁为从基态到宽的 5d-6s 能带。主要的激光跃迁在^4F和$^4I_{11/2}$能带之间。内部跃迁用虚线表示。

光泵浦将离子从基态激发到宽的能带。这个过程非常有效，是基于两个原因，一个原因是宽能带允许一个宽范围的泵浦波长，另一个原因是允许从基态的跃迁。随着泵浦的发生，发生内部能量损失，直至达到 f 电子组成的^4F能级对。主要的激光跃迁是从^4F能级到一组$^4I_{11/2}$能级。这个发射发生在大约 1060 nm 的红外区域内。

这种类型的激光器称为四能级激光器，因为它的工作是按照下面的步骤进行的(图 9.23)。通过光泵浦，处于基态 E_0 的原子被激发到高能级的 E_1。随后处于高能级 E_1 的原子在内部失去能量，到达中间态 I_1。(一旦原子处于 I_1，应该有更长的寿命，并不会立即失去能量。)当另一个中间态 I_0 出现，并在基态上方足够高，成为空态，I_1 态的少量离子在 I_1 和 I_0 之间提供一个数值反转。最后，释放少数光子，一些原子从 I_1 态下降到 I_0。这会促进 I_1 和 I_0 之间的激发发射，使激光过程得以进行。通过迅速的内部跃迁，原子从 I_0 回到 E_0。如果从 E_1 到 I_1 和 I_0 到 E_0 跃迁对应的能量很容易被耗散，则激光器可能是连续工作模式，而不是脉冲工作模式。

432

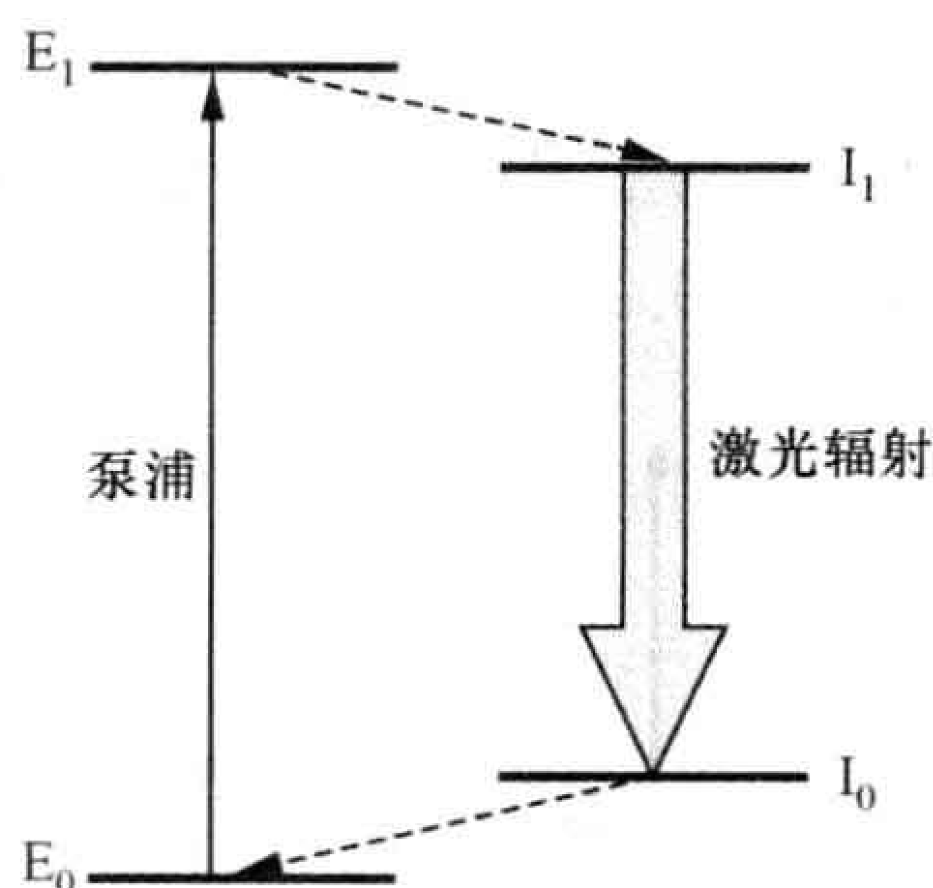


图 9.23　四能级激光器中能级和跃迁的示意图
内部跃迁用虚线表示。

在较高Nd^{3+}浓度下，较高态的^4F能级寿命从大约 200 μs(1%掺杂浓度)降到 5 μs(较高掺杂浓度)。这归因于 Nd-Nd 缺陷相互作用和晶格振动特征的相关变化。在这样的条件下，激光器可能不再工作。

9.10　色　　心

透明固体(如玻璃和晶体)暴露在高能射线下，常会使其变色。与此相关的缺陷称为色心。这些缺陷中第一个被表征的缺陷是 F 心，它是来自德语 Farbzentrum(色心)的一个术语。

9.10.1　F 心

将碱金属卤化物暴露在高能射线，如 X 射线下，首先产生这些缺陷。这将使晶体变成耀眼的彩色，具有一个相当简单的钟形吸收光谱。当碱金属离子和卤离子

的尺寸增加时，这个吸收曲线的峰 λ_{max} 移到较高的波长(表 9.1)。

表 9.1 碱金属卤化物的 F 心

化合物	吸收波长 λ_{max}/nm	颜色[a]	晶胞参数/nm
LiF	235,UV	无色	0.4073
NaF	345,UV	无色	0.4620
KF	460,蓝	黄-褐色	0.5347
RbF	510,绿	品红色	0.5640
LiCl	390,UV(仅有)	黄-绿色	0.5130
NaCl	460,蓝	黄-褐色	0.5641
KCl	565,绿	紫罗兰色	0.6293
RbCl	620,橙	蓝-绿色	0.6581
LiBr	460,蓝	黄-褐色	0.5501
NaBr	540,绿	紫色	0.5973
KBr	620,橙	蓝-绿色	0.6600
RbBr	690,红	蓝-绿色	0.6854

[a] 含色心晶体显示的颜色与被吸收带吸收的颜色之间呈互补色关系。

除了电离辐射外，色心可以通过几种方式引入。非常重要的事实是不管采用什么方法，在任何晶体中产生的颜色总是一样的。因此，氯化钠(NaCl)中的 F 心总是使这个晶体呈现橙棕色。这些现象表明，F 心是晶体结构中的缺陷，与材料成分的固有性质并没有直接的关系。确实如此，很久以前就知道，F 心是一种负离子空位加上一个被束缚的电子(图 9.24)。这种束缚作用是空位上的有效正电荷 $V_X^{\cdot}$ 的存在，因此 F 心可以写为 $V_X^{\cdot}e'$。F 心在碱金属卤化物固体带隙中形成深能级。在这个位置上的电子能够吸收电磁辐射，使固体产生颜色。

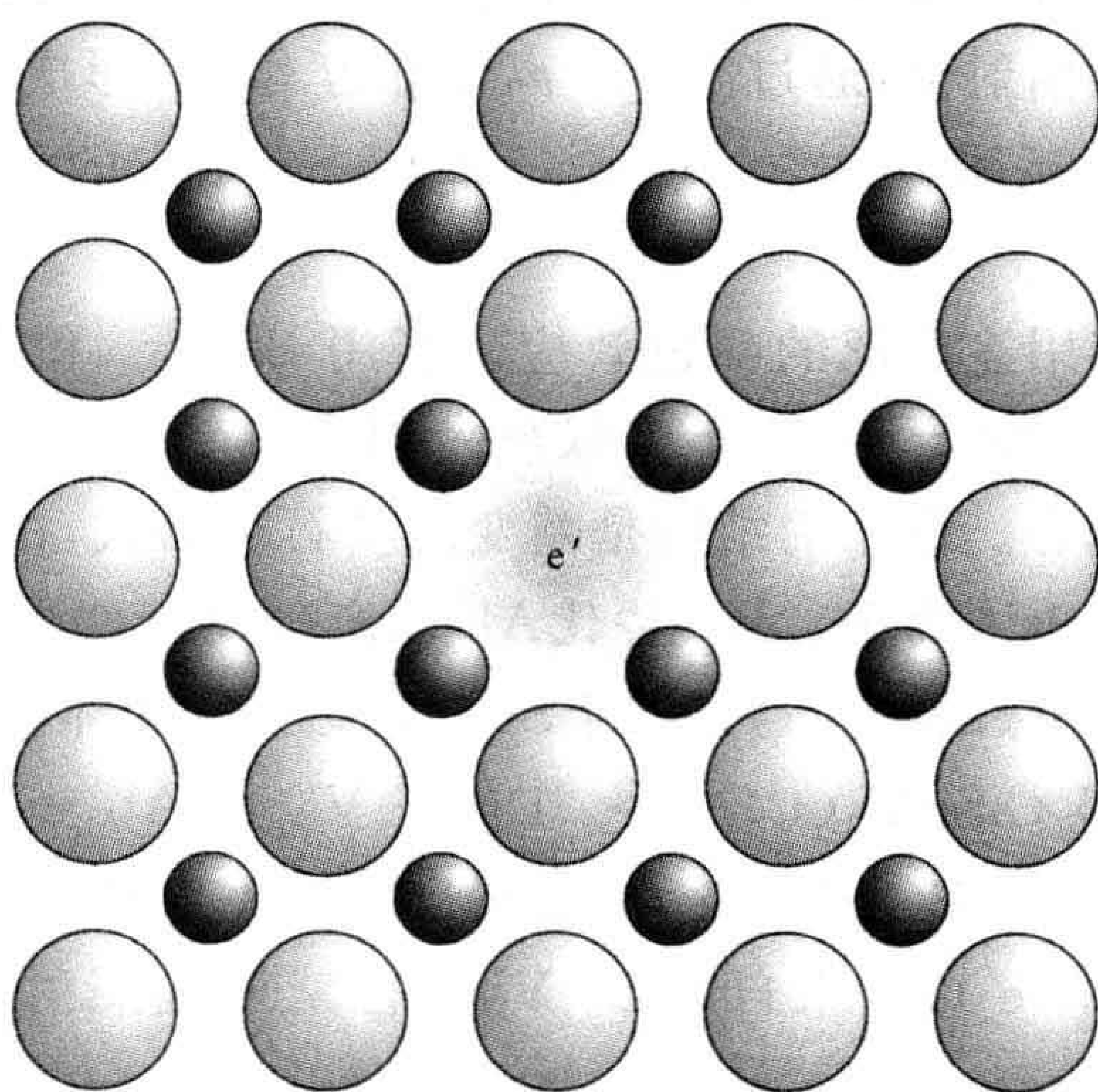


图 9.24 F 心的原理示意图

在碱金属卤化物中，正离子空位加被捕获的电子。

433

9.10.2 电子和空穴心

自从开始研究 F 心后，许多其他色心也被表征，它们可能与束缚电子或者与束缚空穴有关。当电子被束缚，它们被称为电子过量中心；当空穴被束缚，它们被称为空穴过量中心。

F 心是一种电子过量中心，它的出现是因为该晶体含有稍微过量的金属。除了存在于碱金属卤化物中，相似的金属过量 F 心还存在于其他化合物中。例如矿物 Bule John①（萤石）就是一例。这是自然界中罕见的一种萤石CaF_2，由负离子空位加上一个束缚的电子组成的电子过量 F 心引起着色。相信当萤石晶体偶然位于岩层中铀化合物附近时，将形成矿物萤石中的色心。铀放射性衰变能产生形成色心的能量辐射。

434

理解空穴过量中心最好的例子是墨晶和部分紫水晶中产生的颜色。这些矿物完全是二氧化硅（SiO_2）的晶体，其中含有少量的Al^{3+}或Fe^{3+}，形成置换式缺陷Al_{Si}'或Fe_{Si}'。通过 H^+ 的引入，保证体系的电中性。通过电离辐射，$[AlO_4]^{5-}$ 中的一个电子被电离，并束缚在其中的一个 H^+ 离子上，那么将形成石英中烟色的色心。该反应可以写为



$$[AlO_4]^{5-} + H^+ \longrightarrow [AlO_4]^{4-} + H$$

这个色心是$[AlO_4]^{4-}$基团，可以认为它是由$[AlO_4]^{5-}$束缚一个空穴组成的。当束缚的空穴吸收了射线，将出现颜色。

含有Fe^{3+}离子杂质的紫水晶的情况与之相似。这些晶体具有浅黄色，归因于Fe^{3+}离子上 d 电子能级的晶体场分裂。在这种情形下，天然晶体称为黄水晶，一种准宝石级的水晶。在辐射下，通过与 H^+ 离子相互作用，形成了$[FeO_4]^{4-}$基团，如上面描述的$[AlO_4]^{4-}$基团。一个$[FeO_4]^{5-}$加上一个空穴的色心能够吸收光，使晶体为紫色。

色心能产生许多用途广泛的颜色效应。当用 B、Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 掺杂时，氧化物 $SrAl_2O_4$ 是一种长寿命的荧光体，产生绿色发射。该颜色的产生是因为存在两种杂质正离子的复杂色心。该相的结构是畸变的鳞石英形式，由共顶连接的AlO_4四面体围绕着空腔中的Sr^{2+}离子。B^{3+}替代Al^{3+}，产生BO_4四面体和BO_3三角构型。Dy^{3+}替代Sr^{2+}，形成$Dy_{Sr}^{\cdot}$缺陷。通过产生Sr^{2+}空位 $V_{Sr}^{2'}$，使体系电荷平衡：



$$Dy_2O_3(3SrAl_2O_4) \longrightarrow 2Dy_{Sr}^{\cdot} + V_{Sr}^{2'} + 6Al_{Al} + 12O_O$$

形成两种复合中心：(Dy-BO_4-V_{Sr}'-$h^{\cdot}$)，是来自(Dy-BO_4-$V_{Sr}^{2'}$)在热激发下形成的空穴中心；以及(BO_3-$V_O^{\cdot}$-e')，是来自(BO_3-$V_O^{2\cdot}$)在紫外线照射下形成的电子中心。

① 名称“Blue John”是一个法语词 bleu-jeune 的讹传，后者用来描述自然界中发现的蓝色萤石晶体；而萤石通常为带淡黄色的晶体。

在通常状况下，电子和空穴中心是亚稳态的，电子和空穴逐渐复合。释放的能量转移到Eu^{2+}离子上，产生绿色的荧光。由于没有涉及放射性物质，这些材料能用在钟和手表表盘的显示方面，以代替历史上使用过的涉及放射性的材料，这也称为冷光显示。

435

9.10.3 表面色心

色心的概念已经扩展到解释许多令人迷惑的表面反应方面。例如，在氧化物，如 MgO 中，一个负离子空位带有两个有效电荷，即 $V_O^{2\cdot}$。这些空位能束缚两个电子形成 F 心，或者束缚一个电子形成 F^+ 心。当一个空位处于表面上时，这个中心用下标符号 s 表示，即 F_s^+ 表示一个单电子束缚在 MgO 表面的负离子空位上。当在这个位置上的电子束缚能很弱时，有利于提高表面反应。

F_s^+ 心的浓度可以通过两种方式来增加，一种是能量射线辐射的方式，包括 X 射线或紫外光；另一种是通过与氢气反应。后者的反应将导致几种新的涉及羟基的色心形成。$F_s^+(OH^-)$中心可以想象是以下列方式形成的。一个氢原子与表面反应，形成一个羟基OH^-。OH^-与附近表面的金属正离子相连，同时产生一个氧空位和剩下一个被陷落的电子，形成一个 $F_s^+(OH^-)$缺陷(图 9.25)。

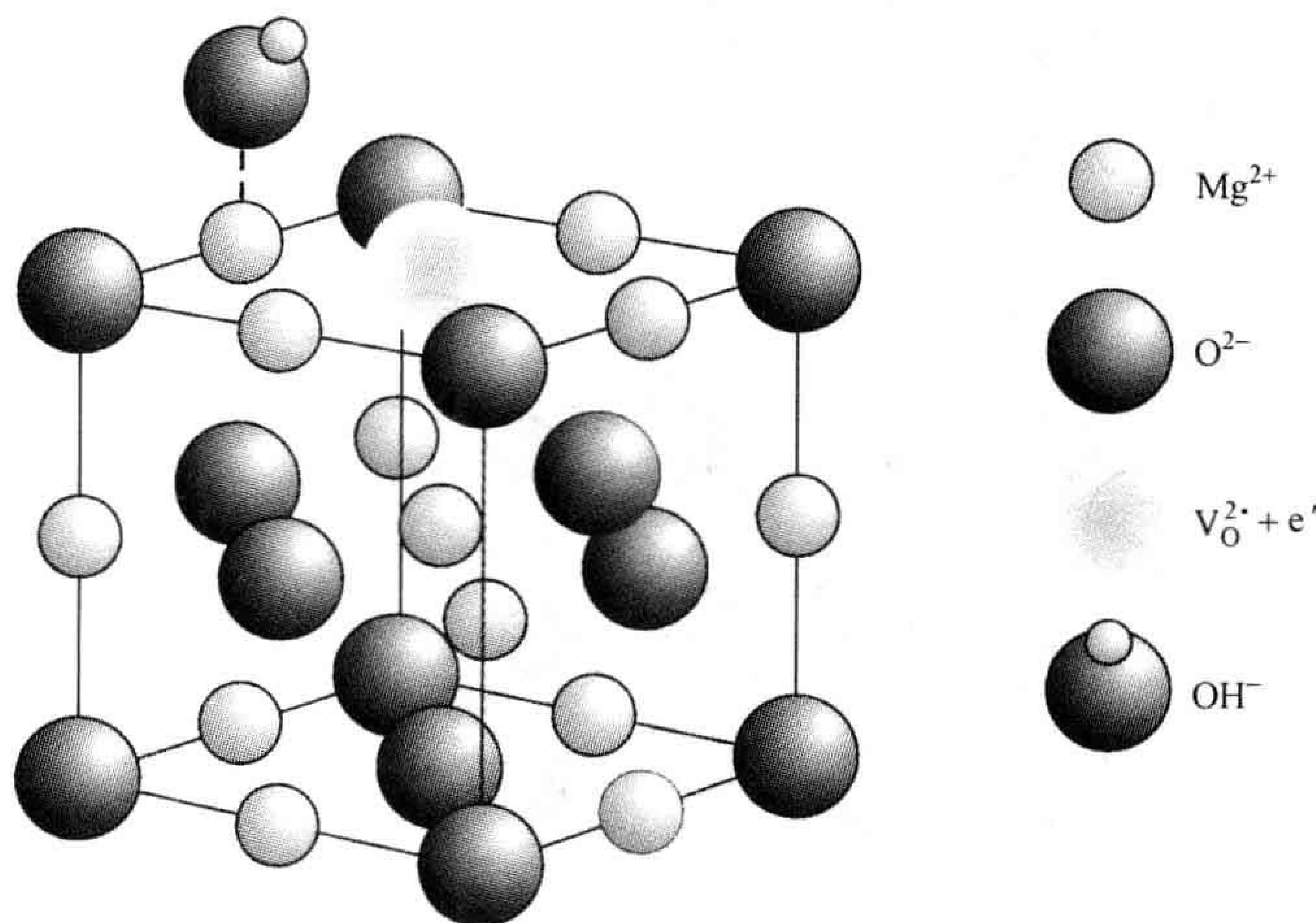


图 9.25　MgO(110)表面上，$F_s^+(OH^-)$中心的示意图

尽管吸收光谱提供了电子和空穴的结合能信息，这种类型缺陷的性质很难通过实验方式来确定。许多信息可以通过计算的方式获得，如采用密度泛函理论和其他的量子计算方法。通过这种途径可以探究在平面、台阶、阶梯和转角上缺陷的相对稳定性。

436

9.10.4 复杂色心：激光和光子行为

基于色心的激光器的制作增加了可利用的激光波长范围。一般的F心并不显示激光行为，但是满足条件的F心是那些邻近负离子空位的杂质正离子的色心。典型的有F_{Li}心，是由邻近锂离子的F心组成(图9.26a)。掺杂LiCl的KCl或者RbCl晶体，含有F_{Li}心，是好的激光材料，能产生波长在2.45～3.45 μm间的射线。这些晶体独有的性质是在激发态下一个邻近F_{Li}心的负离子移动到间隙位置(图

437

9.26b)。这是很典型的"Ⅱ型"激光行为，该活性中心称为F_{Li}(Ⅱ)中心。

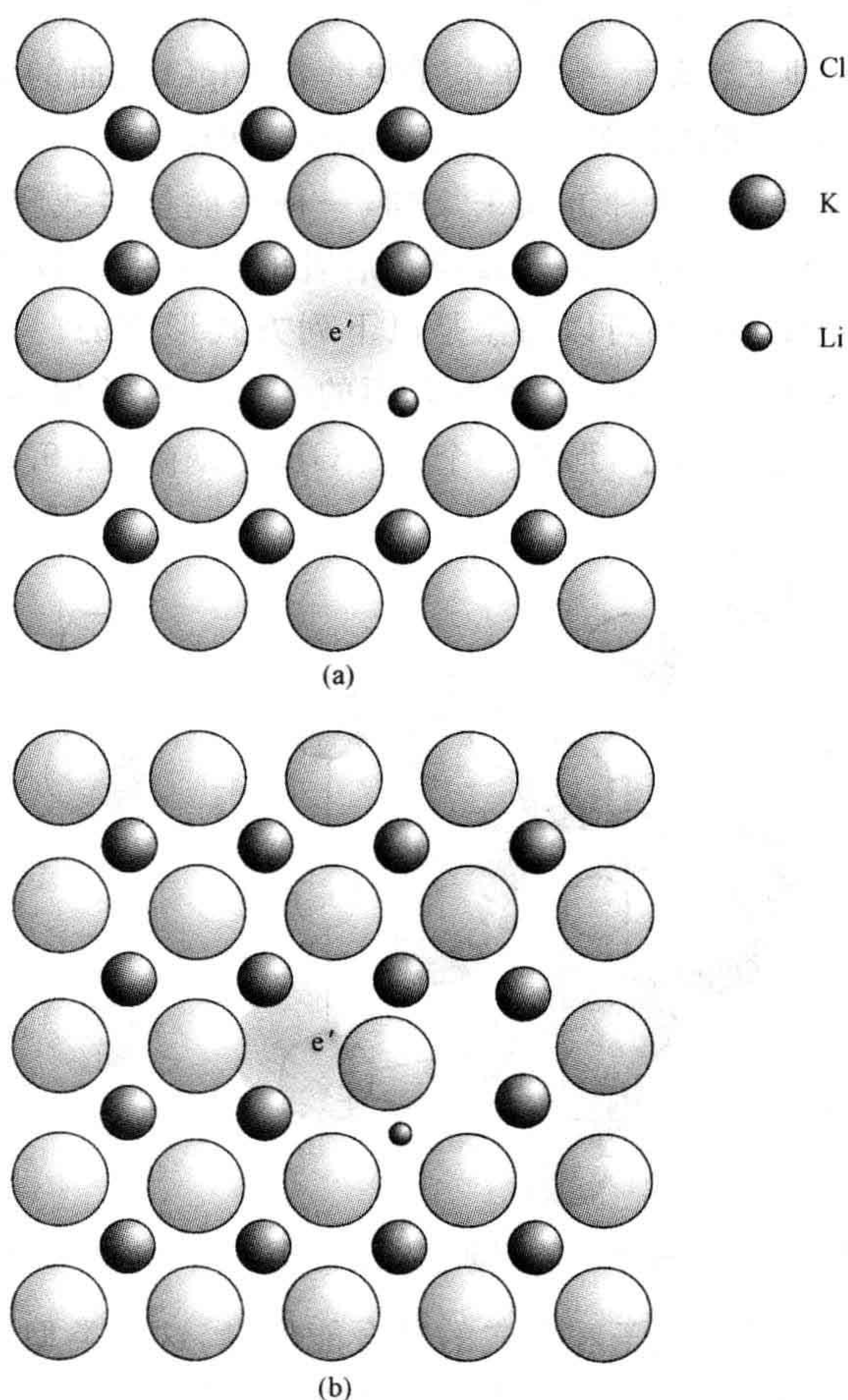


图9.26　KCl中的F_{Li}色心

(a) 基态F_{Li}中心；(b) 与激光器输出相关的"Ⅱ型"激发态F_{Li}中心。

这些复合缺陷可经由一系列步骤产生。以Li^+掺杂KCl为例。开始KCl晶

体从含有 LiCl 杂质的溶液中生长。Li^+ 正离子形成置换式Li_K 杂质缺陷，在晶体中随机分布。用 X 射线照射，引入 F 心。它们通常并不是位于掺杂的Li^+ 正离子附近。为了将 F 心转变成 F_{Li}(Ⅱ)心，该晶体要有一个集结的过程。在这一过程中，晶体冷却到大约 −10 ℃，然后在白光下照射。这将释放束缚在 F 心的电子，剩下普通负离子空位，该空位在与电子复合再一次形成 F 心以前能够在晶体中扩散。最后，每一个空位中心停留在Li^+ 正离子附近而消失。在这个位置上由于受强烈的束缚，因此进一步的扩散是不可能的。与一个电子的复合将形成需要的 F_{Li}心。如果晶体保持在 −10 ℃，集结过程是永久的，且在这个状态下该晶体具有激光活性。

含氮杂质的金刚石具有的颜色已经在第 9.6.3 节进行了描述。发现在金刚石薄膜中位于空位附近的氮杂质使固体具有全新的性质，与普通的 F 心比较，它相似于含有 F_{Li}心的固体性质。金刚石结构由碳原子组成，每个碳原子被 4 个碳原子围绕，形成四面体。在这些中心中，称为氮-空位(N-V)中心的缺陷是失去中心碳原子，形成一个空位，并且一个氮原子替代邻近的碳原子中的一个，因此围绕空位的四面体由三个碳原子和一个氮原子组成(图 9.27)。束缚在色心位置的电子具有扩展整个空腔的轨道，因此它不仅包含氮杂质，而且还包含着围绕空位的三个碳原子。 **438**

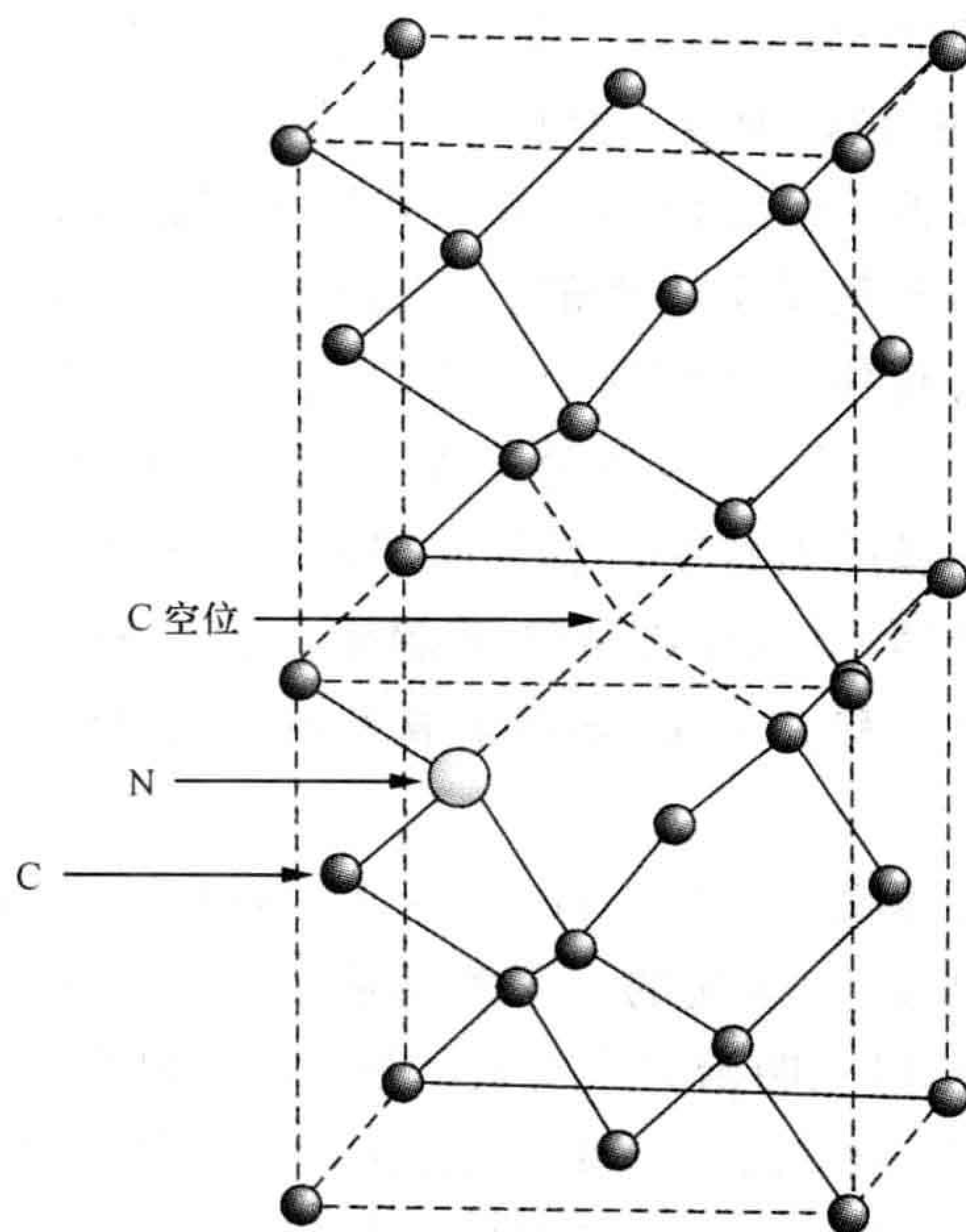


图 9.27　金刚石中的(N-V)中心
包括一个碳原子空位和一个近邻的氮原子杂质。

在电子轨道范围内，电子有两个可能的自旋多重态，因为该电子轨道与周围原子上的电子共享，因此具有一些分子轨道的特征。由于电子有不同的能量，且因为自旋多重性规则，当一个(N-V)中心发射一个光子时，从某个自旋态跃迁是允许的，而从其他自旋态跃迁是禁阻的。而且，用低能的射频照射时，电子可以从一个态转移到另一个态。用合适的激光波长去照射，将激发电子，且当它们回到基态时，将发射荧光辐射。发射出来的光子束强度与自旋态有关，而自旋态可以通过射频输入来改变。作为量子计算机实现的关键构件，对这些色心的研究是非常活跃的。

9.11　电致变色薄膜

施加电场时颜色会发生改变的电致变色材料广泛应用于“智能窗户”，它可以控制光的反射和透射光的量。颜色的产生与无色基体中缺陷的形成有关。

应用于该领域的研究最广泛的材料是三氧化钨 WO_3，一般为浅黄色的绝缘体，薄膜是透明的。电致变色薄膜由钨青铜的还原相 M_xWO_3 形成(参见第4.5节)。钨青铜的结构种类很多，可以出现电致变色的结构是钙钛矿型钨青铜，其中正离子，如 Li、Na、K，占据共顶连接的 WO_6 八面体之间的笼状位置。在钙钛矿型钨青铜结构稳定的相中，Li 相稳定性最好，K 相稳定性最差。与碱金属相有很大不同，氢化钨青铜 H_xWO_3 具有最深的颜色，被认为是一种非化学计量氢氧化物，$WO_{3-x}(OH)_x$。

尽管钨青铜颜色在整个组成范围内并没有被全部解释，相信在高金属 M 浓度下，由于导带中的电子，颜色是金属性的。在低浓度下，产生的颜色是与还原的三氧化钨相似。推测电荷转移在钨的两个价态之间发生。如果是这样，颜色归因于 W^{5+}-W^{6+} 或者 W^{4+}-W^{6+} 耦合，形成等价于 W_W'' 或 W_W' 的缺陷。

439

对三氧化钨薄膜制备的电致变色器件原理的理解并不困难。有必要通过外加电压添加一些适当的金属(如 Li)到 WO_3 薄膜中。这将使三氧化钨转变成蓝黑色的钨青铜。电压反转必须移去金属，并再生成无色状态，是一个漂白过程。这个反应可以写为：



$$WO_3(\text{氧化态，透明薄膜}) + xM + xe^- \rightleftharpoons M_xWO_3(\text{还原态，蓝黑}, x\approx 0.2)$$

原理上，器件是在玻璃上构建的一系列薄膜。其中包括，用透明导电电极，通常为铟锡氧化物(ITO)，以三明治方式夹着一层 WO_3 薄膜，以及一个离子导电电解质和一个金属离子源-漏(图9.28)。实际上，许多设计研究已经被探讨。一个实验用显示器已经被构建，其中使用的离子导体 β-氧化铝作 Na 的源-漏，后者以插入青铜相中的金属 M 而起作用。在这个设计中，β-氧化铝组合了电解质和金属储存膜的功能。外部提供的功率可以驱使 Na^+ 离子迁移到 WO_3，形成黑色钨青铜；或者移动它们到 β-氧化铝储存层中，使 WO_3 无色。

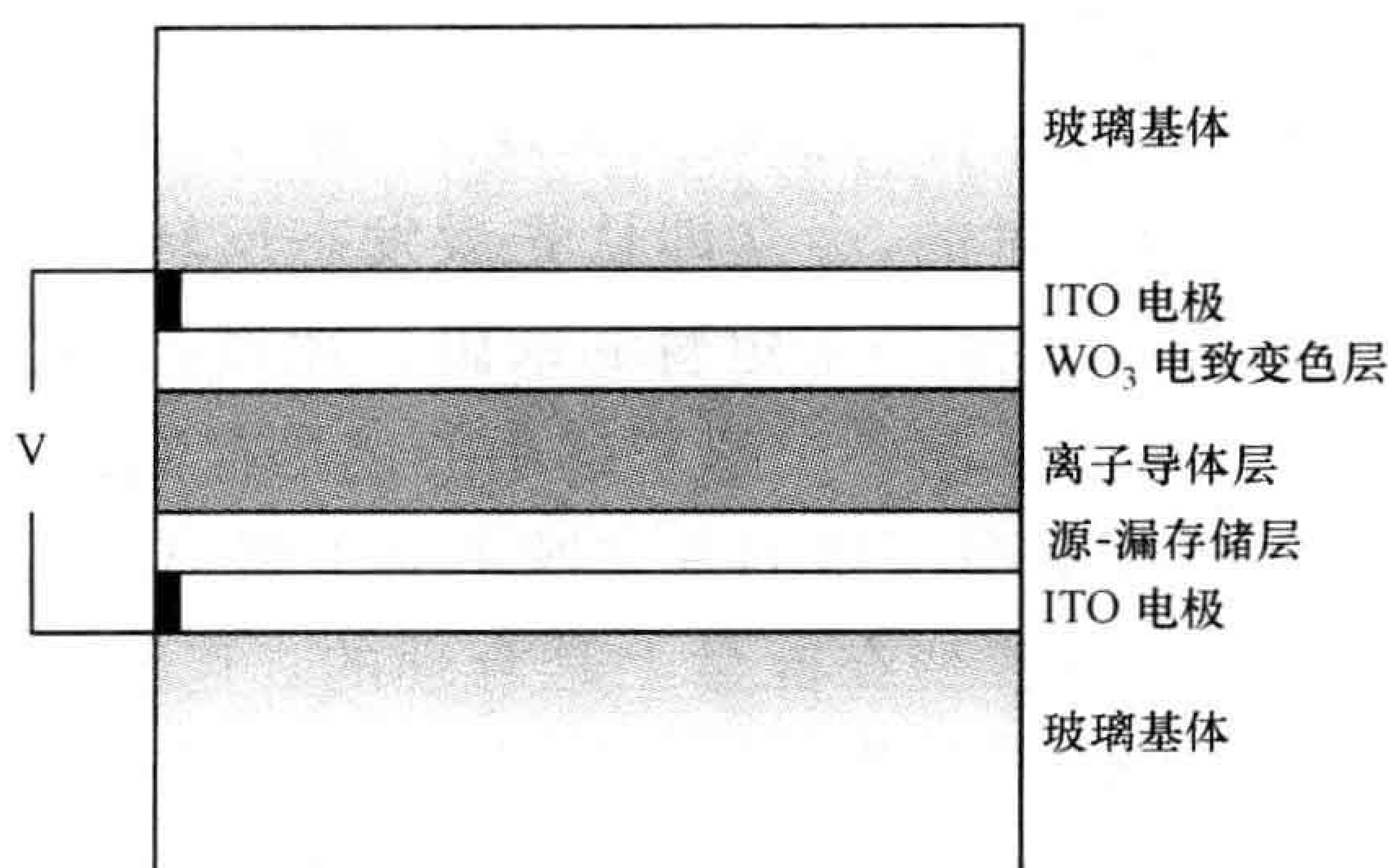


图 9.28 适合于光强调节的电致变色薄膜器件的示意图(ITO=铟锡氧化物)

不同的排列已经用于制作汽车反光镜,这种镜子可以电致消失从而消减对明亮光线的眩目反射。这与水蒸气分解生成 H^+ 离子有关,产生的 H^+ 离子会导致氢化钨青铜 H_xWO_3 的生成。

发生在外部铟锡氧化物电极上的分解反应为



$$2H_2O \longrightarrow O_2(g)+4H^+ +4e^-$$

这个电化学分解反应要求在电极表面有 1 V 的电压。为了使质子进入 WO_3 薄膜,采用一种质子传导电解质,通常为磷酸铀酰氢 $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$(HUP)(参见第 8.8 节)。产生的氢穿过质子传导电解质,与来自其他电极的电子形成青铜。如果发生一些令人讨厌的反射,则单元被开启,通过形成 H_xWO_3,WO_3 层变暗,来减少眩目反射。当这个问题不再发生时,电压被反转。H^+ 离子从青铜中被拉出来,薄膜再一次变成无色。如果安装一个光电池到电路中,整个器件可自动化运行。在这样的设计中,H^+ 离子的存储层是周围的大气。

440

为了改善器件的黑色特征,可变暗的存储层膜可以组装到这个体系中。一种被研究的材料是水合氧化镍。它能循环地存储 Li,当锂被耗尽时,变得较黑,提高了钨青铜的黑色效应。

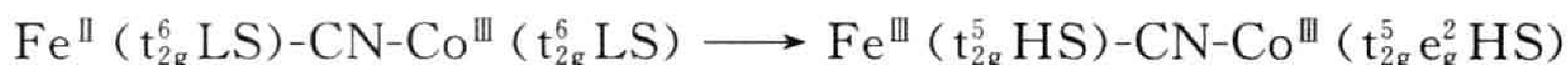
9.12 光致磁性

许多材料,包括分子、稀磁半导体、钙钛矿型结构水锰矿以及尖晶石型结构铁氧体,表现出光致磁性——当激光照射时磁性发生改变。观察到这种磁性改变的严格机制随着材料不同而有所不同,一些事实还没有完全了解清楚。然而,这经常与结构中过渡金属 d 轨道能级的晶体场分裂有关。在 t_{2g} 和 e_g 轨道之间的晶体场分裂能量接近于可见光能量,这是过渡金属化合物具有颜色的原因(参见第 9.7 节),也是这些离子既具有低自旋又具有高自旋磁性的原因(参见第 9.4 节)。相应

地，这也意味着一个离子的磁性在具有合适波长的光辐射下发生改变，即促使电子从低能态到高能态的跃迁，这被称为自旋交叉现象(图 9.29a)。

一般而言，这种跃迁是暂时的，会立即从光激发态反转跃迁至基态，因此在固体的磁性结构和光学结构中产生一个短暂的缺陷。然而，光致自旋交叉现象在单分子结构中正在被研究，目的是制备出越来越小的记忆存储器件，这要求其磁性结构稳定地变化。必要的前提是分子中的基态既不与正离子的高自旋态也不与其低自旋态有很大关系，因此这种转变在能量上是合理的。广泛研究的具有这样特点的一系列分子与普鲁士蓝 $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ 相关，其中一个 Fe 原子能被过渡金属离子替代，如 Co 和 Cr。在普鲁士蓝中，Fe^{II} 和 Fe^{III}（正常为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+}）是交替排列的，并连接着 CN 基团，其主要颜色归因于电子经过中间的氰化物从 Fe^{II} 到 Fe^{III} 的转移。在含有其他过渡金属离子的分子中，目的是诱导光学跃迁，然后使光致状态稳定。最可能具有这样特征的分子是 $KCoFe(CN)_6$。从非磁性态到磁性态的转变是

441



$$Fe^{II}(t_{2g}^{6}LS)\text{-}CN\text{-}Co^{III}(t_{2g}^{6}LS) \longrightarrow Fe^{III}(t_{2g}^{5}HS)\text{-}CN\text{-}Co^{II}(t_{2g}^{5}e_g^{2}HS)$$

初始状态下，所有的过渡金属离子是低自旋态，为非磁性固体。辐射使一个电子从 Fe 转移到 Co，促使电子激发而全部转变为具有相当大磁矩的高自旋态离子(图 9.29b)。这种情形下的磁性缺陷是一个金属离子-氰化物-金属离子相连的三元基团结构。如同用于器件的所有材料，常常通过调整固体中杂质浓度以获得期望的性质。

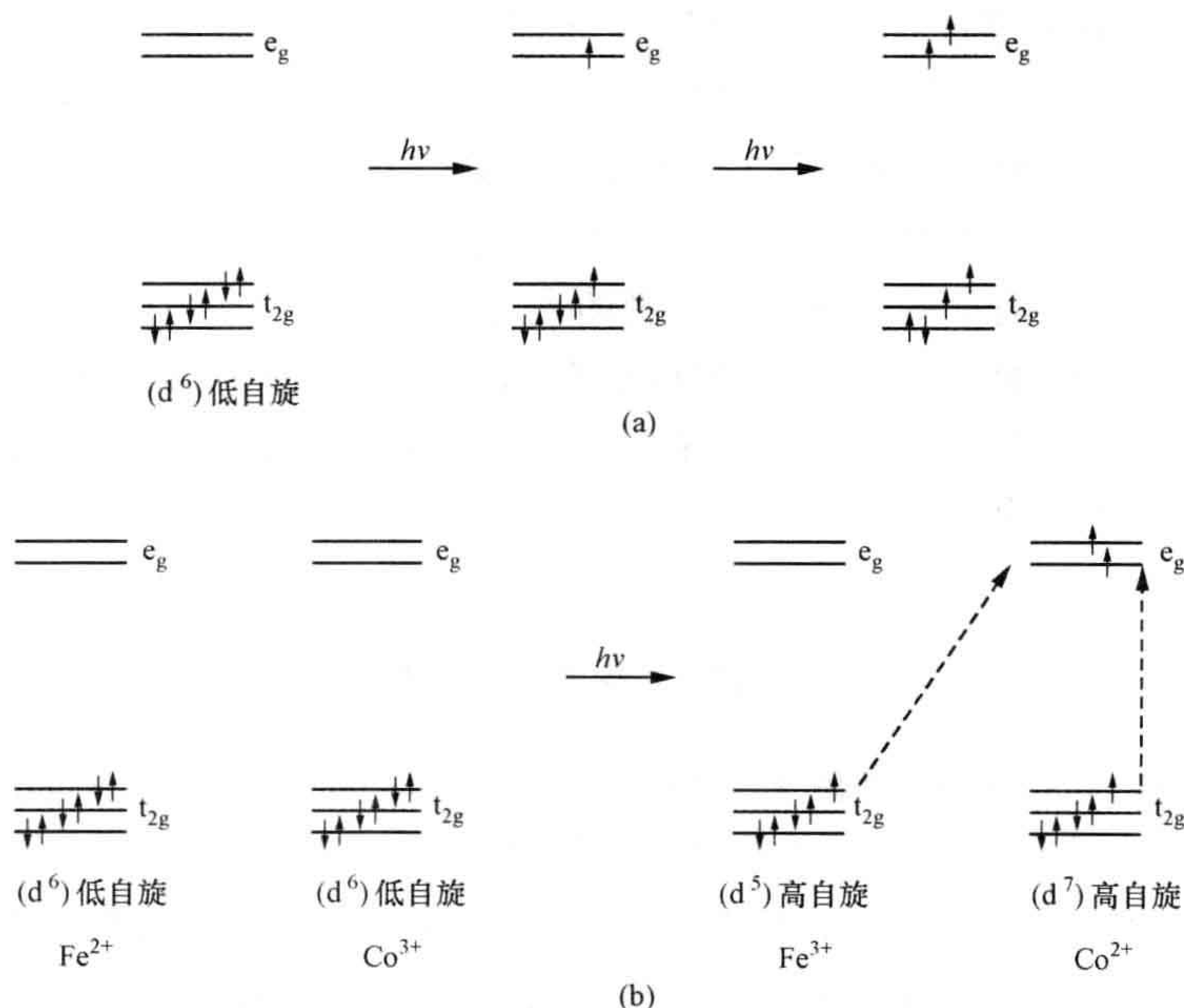


图 9.29 过渡金属离子的光子诱导自旋交叉

(a) 入射光子可连续激发电子从基态 t_{2g} 到高能态 e_g 的跃迁；(b) 在 $KFeCo(CN)_6$ 中，自旋交叉涉及电子的跃迁和激发。

9.13 引言问题的解答

✦什么是自旋电子学?

传统上,半导体器件利用电子上的电荷,而忽视其自旋属性。然而,在半导体关注的性质上添加自旋,激起了人们在数据存储和计算方面相当大的兴趣。导电和自旋同时被研究的领域称为自旋电子学。具有可测量的自旋或者磁性分量的半导体称为稀磁半导体,它正被广泛地研究以便成功地应用于自旋电子学器件上。 442

✦什么是巨磁阻?

固体的磁致电阻(MR)是当固体上施加一个磁场时电阻的改变。磁致电阻率定义为磁场作用下电阻的改变量与没有磁场时电阻的比率,即

$$\text{MR 率}=\frac{R_H-R_0}{R_0}=\frac{\Delta R}{R_0}$$

这里 R_H 是磁场中的电阻;R_0 是没有磁场时的电阻。对于掺杂的水锰矿而言,磁致电阻率接近 100%,并且为负,意味着在磁场中电阻下降到几乎为零。在这样的材料中,电阻变化的较好度量是 R_0/R_H,已有记录的值达到10^{11}。这种极端行为称为巨磁阻(CMR)。

在许多掺杂体系中发现了巨磁阻效应,包括空穴掺杂 $La_{1-x}A_xMnO_3$,其中 A 位置是碱土金属元素(Ca,Sr,Ba);有序化的$Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$,其中 A 是镧系元素,典型的有 Pr。在所有这些化合物中,掺杂引入空穴,这些空穴位于Mn^{3+}上,使Mn^{3+}变成Mn^{4+}。用磁性离子或者非磁性离子,包括Ti^{4+}、Sn^{4+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Al^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}、Mg^{2+}和Ni^{2+},替代部分锰离子,发现可大大增加巨磁阻效应。

✦什么缺陷会使玻璃和宝石变色?

一般是通过低浓度的 3d 过渡金属离子或者稀有的镧系元素使这些材料着色。普通窗玻璃的浅绿色是由于Fe^{2+}杂质的存在,而少量的Cr^{3+}掺进Al_2O_3形成红宝石。

颜色是离子自身的特征,归因于过渡金属中部分填充的 d 轨道之间的跃迁(d-d 跃迁)或者镧系元素中部分填充的 5f 轨道之间的跃迁(f-f 跃迁)。在 3d 过渡金属离子中,3d 轨道含有一个或者多个电子。当这些离子引入固体时,通过与周围的负离子相互作用,d 轨道能量被分裂。观察到的颜色归因于这些分裂能级之间的跃迁。当相互作用与周围负离子的距离和它们的化学性质有关时,观察到的颜色发生很大变化。用镧系元素掺杂的固体的颜色并不像 3d 过渡金属离子掺杂那样发生很大变化。因为不同于 d 轨道,f 电子能级与外界之间存在有效的屏蔽作用。因此,在玻璃和晶体中的镧系金属离子趋于显示非常相似的颜色。 443

问题和练习

快速测验

1. 与磁性有关的部分填充电子：
(a) s 壳层；
(b) p 壳层；
(c) d 壳层。
2. 用来掺杂磁性半导体的离子为：
(a) 过渡金属离子；
(b) 碱土金属离子；
(c) 施主离子。
3. Co^{3+} 离子的 d^6 高自旋（HS）态的构型为：
(a) $t_{2g}^6e_g^0$；
(b) $t_{2g}^5e_g^1$；
(c) $t_{2g}^4e_g^2$。
4. 与巨磁阻有关的是：
(a) 铁氧体；
(b) 水锰矿；
(c) 辉钴矿。
5. 用于数据存储的磁泡存储器用的薄膜有：
(a) 石榴石；
(b) 钙钛矿；
(c) 尖晶石。
6. 含有过渡金属离子杂质的玻璃具有颜色是由于：
(a) 辐射发射；
(b) 辐射吸收；
(c) 辐射散射。
7. 上转换的具体过程是：
(a) 紫外光吸收，产生可见光输出；
(b) 可见光吸收，产生红外线输出；
(c) 红外吸收，产生可见光输出。

8. 可用于区分激光的是：
(a) 相干；

(b) 非相干；

(c) 部分相干。

9. 一个 F 心是一个电子被捕获在：

(a) 一个正离子空位；

(b) 一个杂质；

(c) 一个负离子空位。

10. 在 MgO 晶体表面的 F_s^+ 色心是一个氧空位加上：

(a) 一个被捕获的空穴；

(b) 一个被捕获的电子；

(c) 一个被捕获的陷阱 H^+。

计算和问题

1. 通过用Co^{2+} $3d^7$ 离子掺杂 ZnO,可以制备出磁性半导体薄膜。在四面体位置中 d 轨道的晶体场分裂与八面体中的情形是相反的,它在八面体中两个较低能级标为 e,另外三个较高能级标为 t_2。(a) 在 ZnO 中Co^{2+} 离子的自旋态是什么?(b) Co^{2+} 离子可能的磁矩是多少?(c) 在 660 nm 有一个吸收峰。在 ZnO 四面体晶体场中,Co^{2+} 离子的晶体场分裂能是多少?

2. 热敏电阻材料 $MgGa_{2-x}Mn_xO_4$ 中 Mn 离子磁矩的变化关系如下表。关于 Mn 离子的自旋态,能得到什么结论?

x	μ/μ_B
0.10	5.2
0.25	4.92
0.5	4.61
0.75	4.21
1.0	4.29

数据改编自 A. Veres et al., *Solid State Ionics*, **178**, 423—428(2007), Question 8.2。

3. 氧化锌(ZnO)带隙为 3.2 eV,给出绿光($\lambda=498$ nm)的光致发光(荧光)发射,用 MgO 掺杂 ZnO 薄膜后变化为蓝光($\lambda=468$ nm)的光致发光(荧光)发射。光致发光与从价带到 $V_O^{\cdot}$ 缺陷的深能级之间的跃迁有关。(a) 证明光致发光与价带到导带之间的跃迁无关。(b) $V_O^{\cdot}$ 缺陷的能级相对于上述两种情况价带的能量各是多少?(c) 如果价带和导带的移动是相同的,与纯 ZnO 比较,MgO 掺杂薄膜的带隙是多少?[数据选自 S. Fujihara, Y. Ogawa and A. Kasai, *Chem. Mater.* **16**, 2965—2968(2004)。]

445

4. 一个含 Eu^{3+} 荧光体在波长 400 nm 的辐射下被激发,发射出同等强度的

592 nm 或者 611 nm 的光。有多大百分比的激发辐射以热的形式损失在固体中？

5. 对于 Eu^{3+} 掺杂的 CeO_2，上转换光束的强度与激发射线的强度之间的函数关系如下表。确定这个上转换过程是一个 2-光子还是 3-光子吸收过程。

输入强度，I_{ex}（任意单位）	上转换强度，I_{up}（任意单位）
10.0	50.0
7.50	30.0
5.00	15.0
3.75	9.50
2.50	5.00

数据改编自 H. Guo, *J. Solid State Chem.*, **180**, 127—131(2007)。

6. KCl 和 KF 的最大 F 心吸收峰分别是位于 565 和 460 nm（参见表 9.1）。(a) 对于吸收峰位于 500 nm 的色心，这个天然晶体的组成是什么？(b) 如果 KF 的吸收峰对应于一个电子从 F 心到导带，确定相应于导带的色心能级。（在 KF 中带隙是 10.7 eV。）如果色心能级的相对位置在整个 KF-KCl 固溶体范围内保持不变，估计(c) KCl 带隙和(d) 天然晶体的带隙。

7. (a) 请计算图 9.7 中 Mn^{2+} 离子的磁矩。(b) 如果 Mn^{2+} 晶体场的分裂是 0.97 eV (1.54×10^{-19} J)，请估算处于 LS 态和 IS 态的离子相对数量。(c) 什么波长的光可以改变处于基态的 Mn^{2+} 离子磁矩？

8. $Mn_{0.01}Ga_{0.99}As$ 是一种铁磁性半导体，是通过在半导体 GaAs 中掺杂 Mn^{2+} 离子而制得。(a) 如果仅仅考虑自旋规则，该材料中 Mn^{2+} 离子的磁矩是多少？(b) 如果铁磁性是因为耦合磁性极化子的重叠，请估算这些缺陷的最小半径。GaAs 的晶胞为立方型，$a=0.56533$ nm，$Z=4$ GaAs。

9. $Co_{0.04}Zn_{0.96}O$ 是一种铁磁性半导体。(a) 估算该材料中耦合磁性极化子的半径。(b) 如果 Co^{2+} 离子是均匀分布，计算与每个离子有关的体积。(c) 耦合磁性极化子是位于这些离子重叠区域吗？ZnO 的相对介电常数=9.8(平均)，一个电子的有效质量是 0.28 m，晶胞为六方型，$a=0.3250$ nm，$c=0.5206$ nm，单胞的体积可取为 $0.866\,a^2c$。

446

10. 半导体 HgTe 的带隙为 0.06 eV。(a) 对于价带到导带的跃迁，该半导体在 300 K 自发发射和受激发射的比率是多少？(b) 如果带隙是常数，在什么温度下自发发射率和受激发射率是相等的？

扩展阅读

有关固体磁性和光学性质的入门读物见：

R. J. D. Tilley, *Understanding Solids*, Wiley, Chichester, 2004.

有关磁性材料的内容见：

N. Spaldin, *Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2003.

有关专题信息见：

Various authors, *Mat. Res. Soc. Bull.*, **28**(10) (2003) (magnetic semiconductors).

J. E. Greedan, Magnetic Oxides, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

W. E. Hatfield, Magnetic Transition Metal Ions, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

有关颜色和光学性质的更多入门信息见：

P. Bamfield, *Chromic Phenomena*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 2001.

K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color*, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

R. J. D. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, Wiley, Chichester, 2000.

有关专题信息见：

G. Blasse and B. C. Grabmeier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994.

C. G. Granquist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.

C. Fouassier, Luminescence, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

M. Greenblatt, Ionic Conductors, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

D. R. Smith, Ligand Field Theory and Spectra, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, 2006.

M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, **XIV**, September, 31—38 (1989).

有关(N-V)中心的介绍见：

D. A. Awschalom, R. Epstein, and R. Hanson, *Sci. Am.*, **297**(4), 58—65(2007).

补充材料

S1 晶体结构

447

S1.1 晶系和晶胞

在任何材料的晶体中，原子总是精确地按照同一方式进行排列，在整个固体延伸的空间范围内表现出长程平移有序(平移对称性)。晶体惯常通过其晶体结构来描述，包括晶胞、晶胞的对称性以及晶胞中原子的位置。

晶体结构和晶体点阵(晶格)的概念是不同的，尽管这些术语通常(并不正确地)作为同义词来使用。晶体结构是由原子来构建的；而晶体点阵(晶格)是由等同点(格点)的无限重复构成，每个格点在相同位向上都必须具有相同的环境。点阵(晶格)是一个数学上的概念。

晶体的外部形态、内部晶体结构和三维点阵都需要明确的界定。为此，选择了一组矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 来确定晶体的结构。可通过许多方式来选择矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$，晶体学惯例是选择那些数值小并能揭示晶格内在对称性的矢量。由这 3 个矢量形成的平行六面体确定了晶体的晶胞，其棱边长度分别为 a、b、c。晶胞棱边及其夹角的数值一同称为晶格参数(点阵参量)或晶胞参数(晶胞参量)。按照惯例，将 $\boldsymbol{a}$ 轴画成从页面指向外面，$\boldsymbol{b}$ 轴画成指向右边，而 $\boldsymbol{c}$ 轴画成垂直方向。只要可能，轴与轴之间的夹角都选择等于或者大于 $90°$。将这些角标记为 α、β、γ，其中 α 处于 $\boldsymbol{b}$ 轴和 $\boldsymbol{c}$ 轴之间，β 处于 $\boldsymbol{a}$ 轴和 $\boldsymbol{c}$ 轴之间，γ 处于 $\boldsymbol{a}$ 轴和 $\boldsymbol{b}$ 轴之间。只需要 7 种不同的晶轴排列方式，即晶胞的所谓 7 个晶系来标明所有三维结构和晶格(表 S1.1)。

单斜晶胞的唯一对称轴几乎都取为 $\boldsymbol{b}$ 轴。菱方(三方)晶胞通常借由较大的六方晶胞来说明。

以相同晶体结构结晶的不同化合物，例如两种矾，$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 和 $NaFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，称为同形化合物[①]或者同构化合物。有时晶体结构会随着温度以及施加压力的不同而产生变化。这叫作同质多晶型现象(同质异相现象，同质异构现象，同素异构现象)。元素的同质多晶型体称为同素异构体。石墨和金刚石即是在不同温度和压力下形成的碳元素的两个同素异构体。

448

① 这一表述最初用于晶体的相同外部形态，而不是内部的原子排列。

表 S1.1 晶系

晶系	晶胞参数(点阵常数,晶格常数)
立方(等轴)	$a=b=c$; $\alpha=90°$, $\beta=90°$, $\gamma=90°$
正方(四方)	$a=b\neq c$; $\alpha=90°$, $\beta=90°$, $\gamma=90°$
正交(斜方)	$a\neq b\neq c$; $\alpha=90°$, $\beta=90°$, $\gamma=90°$
单斜	$a\neq b\neq c$; $\alpha=90°$, $\beta\neq 90°$, $\gamma=90°$
三斜	$a\neq b\neq c$; $\alpha\neq 90°$, $\beta\neq 90°$, $\gamma\neq 90°$
六方	$a=b\neq c$; $\alpha=90°$, $\beta=90°$, $\gamma=120°$
菱方(三方)	$a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$
	$a'=b'\neq c'$; $\alpha'=90°$, $\beta'=90°$, $\gamma'=120°$

尽管具有确定组成的固体晶胞会随着温度和压力而变化,但在室温和大气压力下则视为是恒定的。如果固体有一个组成范围,比如在固溶体、合金或者非化学计量化合物中,晶胞参数随组成的改变而变化。

S1.2 晶面和 Miller 指数

一个良好发育的晶体外露面,或者一个晶体结构的内部晶面,都可由 Miller 指数来标定。这些写在圆括号内的指数(hkl),表示的不仅仅是一个晶面,而是所有相互平行的一组晶面(hkl)。这里 h、k 和 l 的值分别是与这组晶面相交的晶胞棱边 a、b 和 c 的分数(图 S1.1)。

平行于晶胞棱边而不会与之相交的晶面的指数为 0(零)。因此,经过每个晶胞的端面切割晶胞的 **a** 轴而平行于 **b** 轴和 **c** 轴的一组晶面,其 Miller 指数为(100)(图 S1.1a)。该指数表明,晶面在位置 1a 处切割沿 **a** 轴延伸的晶胞棱边,而完全不可能切割平行于 **b** 轴和 **c** 轴的晶胞棱边。平行于该晶面而被半间距分隔的一组晶面,晶胞棱边在 0、$a/2$、a、$3a/2$ 等位置被切割,其 Miller 指数为(200)。类似地,在 0、$a/3$、$2a/3$、a 和 $4a/3$ 等位置切割晶胞棱边的平行晶面,其 Miller 指数为(300)。平行于(100)的任意一般晶面都可写成(h00)。

平行于 **a** 轴和 **c** 轴因而切割 **b** 轴的一般晶面,其指数为(0k0),而平行于 **a** 轴和 **b** 轴因而切割 **c** 轴的一般晶面,其指数为(00l)。该结果的获得与(h00)面所述完全相同。

切割 2 条晶胞棱边而平行于第 3 条棱边的一组晶面用指数(hk0)、(0kl)或(h0l)来表示。晶面(110)与晶胞棱边在 **a** 轴和 **b** 轴的方向上分别于 1a、1b 的位置发生切割(相交),并且与 **c** 轴平行。这种符号易于扩展到晶面切割所有的 3 条晶胞棱边的情况,此时需要的 Miller 指数为(hkl)。指数为(111)的晶面与晶胞棱边在 **a** 轴、**b** 轴和 **c** 轴的方向上分别于 1a、1b 和 1c 的位置相交(发生切割)。

负向相交用指数上方的负号来表示,读作"负 h"、"负 k"和"负 l"。又以(110)

449

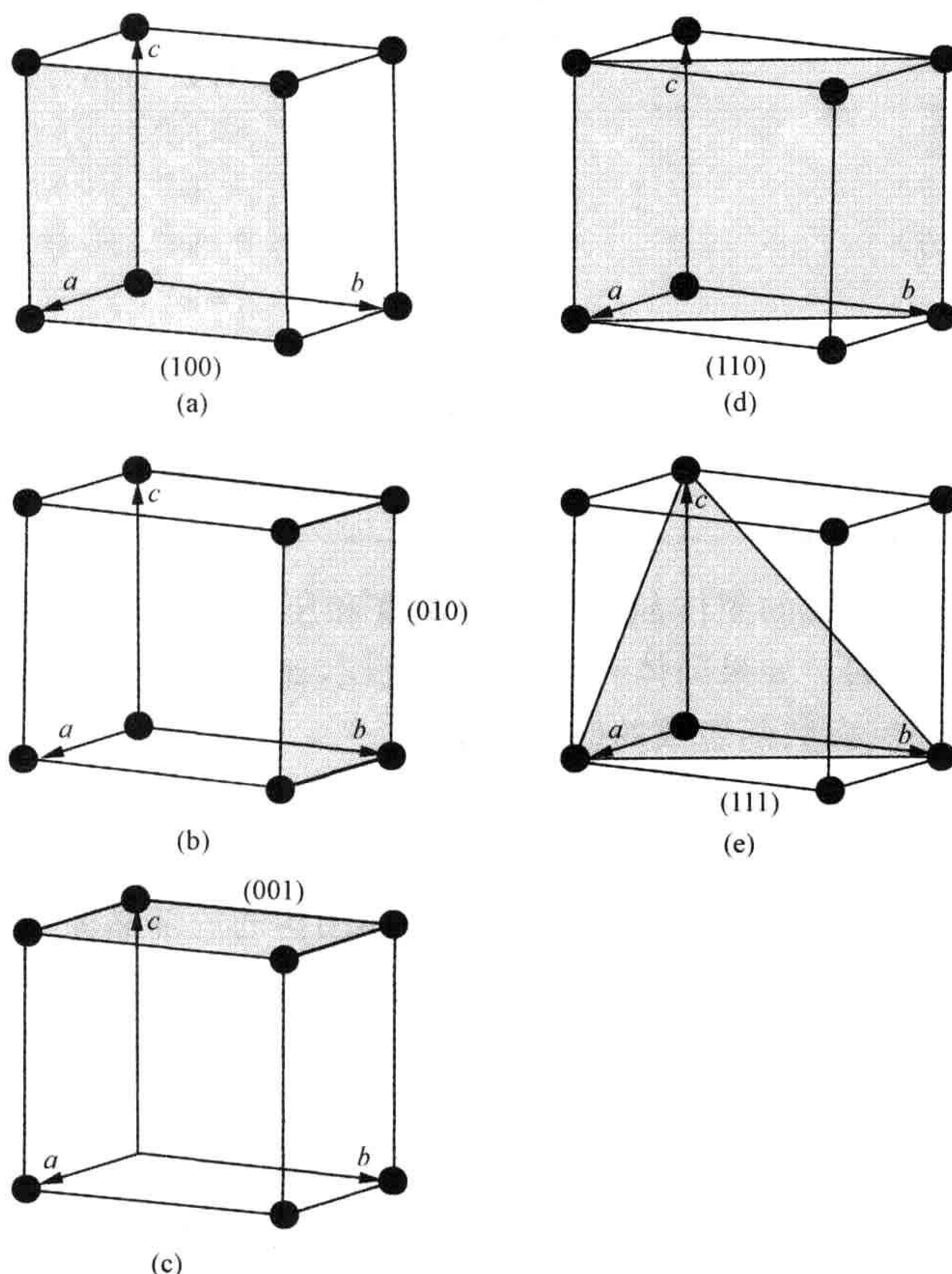


图 S1.1 晶面或点阵面的 Miller 指数

面为例，类似的晶面也在 **a** 轴的 1a 位置上以及 **b** 轴的 $-b$ 位置上进行切割，因此有 Miller 指数$(1\bar{1}0)$，读作“一，负一，零”(图 S1.2)。

在高对称的晶体中，常常有着若干组等价(等同)的(hkl)晶面。例如在立方晶体中，(100)、(010)和(001)面是完全等同的。类似地，在正方(四方)晶体中，(110)和$(\bar{1}10)$面是等同的。采用大括号中的指数$\{hkl\}$表示这些相关的面。因此，在立方晶系中，符号$\{100\}$代表(100)、(010)和(001)这 3 组晶面，$\{110\}$代表(110)、(101)、(011)、$(\bar{1}10)$、$(\bar{1}01)$和$(0\bar{1}1)$这 6 组晶面，$\{111\}$代表(111)、$(11\bar{1})$、$(1\bar{1}1)$和$(\bar{1}11)$这 4 组晶面。

451

在具有六方晶胞的晶体中，晶面的 Miller 指数可能会含混不清。为了排除这种不明确性，往往要用到四指数($hkil$)的形式。这叫作 Miller-Bravais(密勒-布拉维)指数，仅用于六方晶系。其中指数 i 由下式给出：

$$h+k+i=0 \quad 或者 \quad i=-(h+k)$$

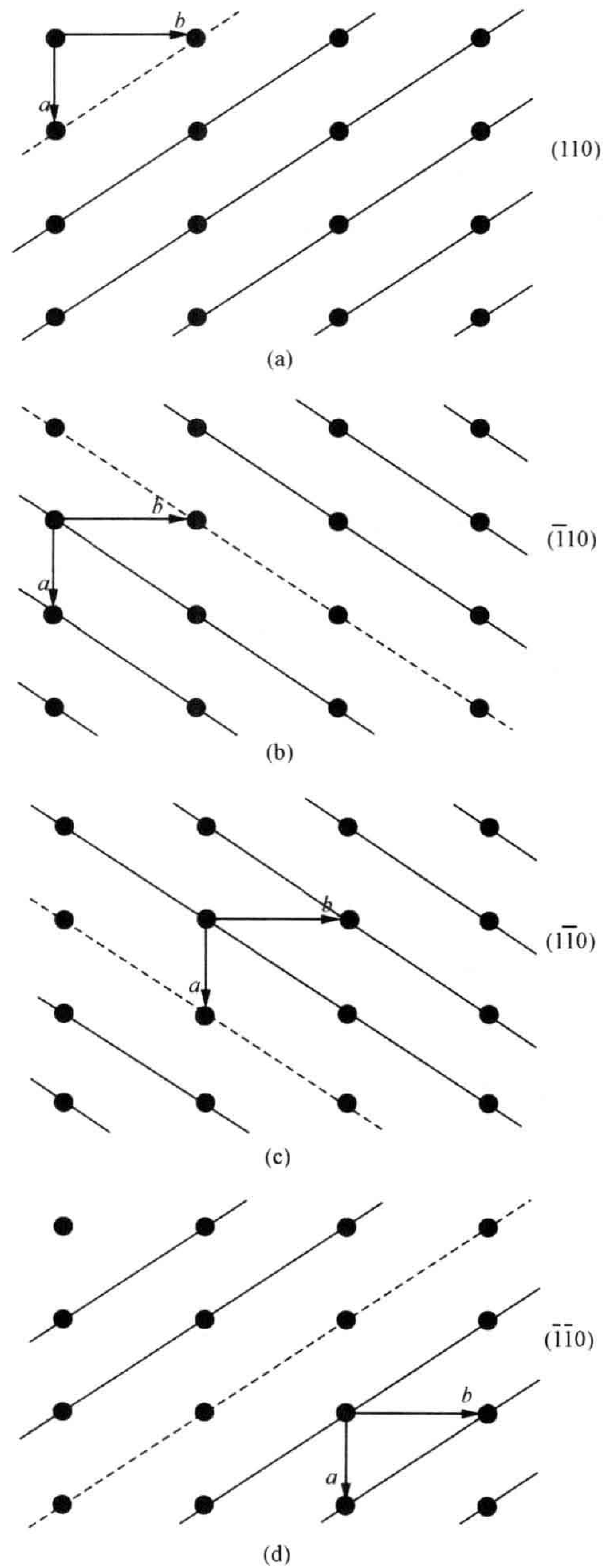


图 S1.2 负 Miller 指数

实际上这第三个指数不是必需的，但它确实有助于呈现晶面之间的相互关系。因为它是一个冗余的指数，所以 i 的值有时用一个圆点来代替，得到的指数形式为

$(hk \cdot l)$。这种书写格式强调了六方晶系的讨论实际上并未包括 i 的值。

S1.3 晶向

晶体对于像拉伸应力、电场等外部作用的响应通常取决于施加作用的方向。因此，将一个含混不清的方向在晶体中标识清楚是十分重要的。晶向一般写作 $[uvw]$，将方向指数放在方括号中。注意，符号 $[uvw]$ 所指为所有平行的方向或矢量。

三指数 u、v、w 根据晶体学的 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 轴定义出了某点的坐标。其中指数 u 给出了沿 $\boldsymbol{a}$ 轴的坐标 a，指数 v 给出了沿 $\boldsymbol{b}$ 轴的坐标 b，指数 w 给出了沿 $\boldsymbol{c}$ 轴的坐标 c。晶向 $[uvw]$ 就是从坐标原点指向坐标 u、v、w 的矢量(图 S1.3)。例如，晶向 $[100]$ 是与 $\boldsymbol{a}$ 平行的，晶向 $[010]$ 是与 $\boldsymbol{b}$ 平行的，晶向 $[001]$ 是与 $\boldsymbol{c}$ 平行的。由于晶向是矢量，因此 $[uvw]$ 不等同于 $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$，同样地，“朝北”的晶向与“朝南”的晶向是不一样的。可是要记住，任何平行的晶向都一同使用 $[uvw]$ 的符号，因为坐标系的原点并不是固定的，而是总能够移动到矢量的始点。北风总是北风，不管你站在何处都是这样。

452

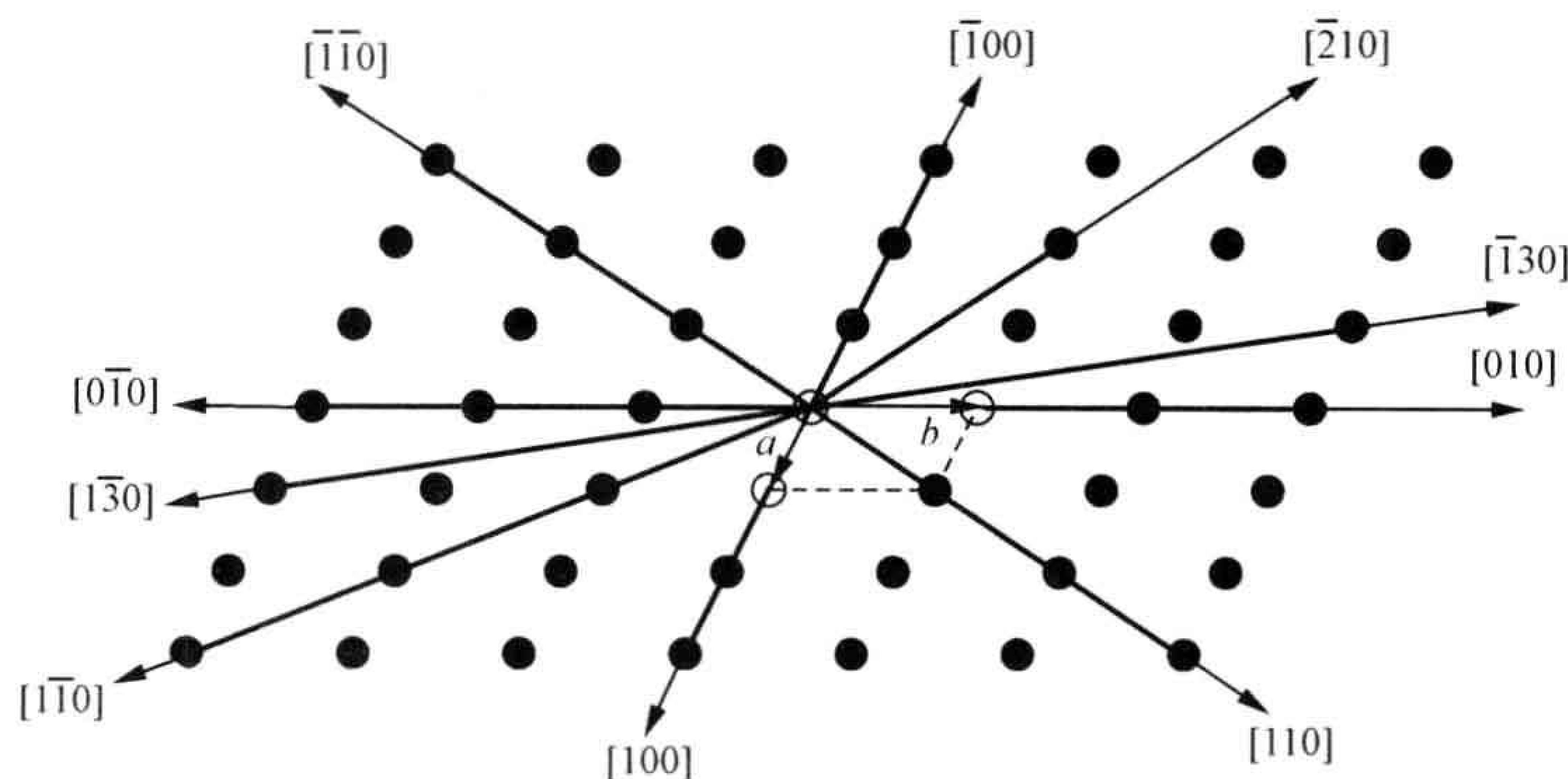


图 S1.3 晶格点阵中的晶向

利用 Miller 指数有时便于将结构对称性相同的所有晶向归结到一起。这些晶向由符号 $\langle uvw \rangle$ 表示。在立方晶体中，$\langle 100 \rangle$ 代表了 6 个晶向，即 $[100]$、$[\bar{1}00]$、$[010]$、$[0\bar{1}0]$、$[001]$ 和 $[00\bar{1}]$。

标出矢量的确定长度，对于指明晶体中的一部分相对于另一部分的位移，有时或许是重要的。在这种情况下，矢量的方向写成上面的形式，同时加上前缀给出其长度。前缀通常根据晶胞尺度来表示。例如，在立方晶体中，平行于 $\boldsymbol{b}$ 轴方向上 2 个晶胞长度的位移可写成 $2a[010]$。

晶向与晶面之间的关系取决于晶体的对称性。在立方晶体中(并且是仅限于在立方晶体中)，晶向 $[hkl]$ 垂直于晶面 (hkl)。晶带是一组晶面，其中所有晶面都

平行于某一晶向,该晶向称为晶带轴。立方晶体中的晶带轴[*uvw*]垂直于晶面(*uvw*),但在其他对称性的晶体中则不是这样。

S1.4 晶体结构

详尽地说明晶体结构所需最小量的信息是晶胞类型,即立方晶系、正方晶系(四方晶系)等,晶胞参数,以及晶胞中所有原子的位置。晶胞所含原子的数量是材料组成的简单倍数 Z。这个 Z 的值等于晶胞中固体化学式单元的数量。原子位置是根据 3 个坐标 x、y 和 z 来表达的。这些位置取为晶胞边长 a、b 和 c 的分数,比如说 1/2、1/2 和 1/4。将坐标 x、y 和 z 画成晶胞轴的图线,而不是 Cartesian(笛卡儿)坐标系的坐标轴的图线。空间群描述了晶胞的对称性,虽然它在阐明结构时并不是必需的,但其使用却大大地减少了为构建晶体结构而需要指明的原子位置参数的个数。

处于晶胞顶角位置的原子坐标为(0,0,0)。处于晶胞的面心位置的原子,如果位于 ***a*** 轴和 ***b*** 轴之间则坐标为(1/2,1/2,0),如果位于 ***a*** 轴和 ***c*** 轴之间则坐标为(1/2,0,1/2),而若位于 ***b*** 轴和 ***c*** 轴之间则坐标为(0,1/2,1/2)。无论晶胞是何种类型,处于晶胞中心的原子,其位置坐标都是(1/2,1/2,1/2)。对于处在 ***a*** 轴、***b*** 轴和 ***c*** 轴上的原子,位于晶胞棱边中点的位置坐标分别为(1/2,0,0),(0,1/2,0)和(0,0,1/2)。晶胞堆积构建结构需确保处于晶胞原点的原子会出现在晶胞的每个顶角位置,而处在晶胞棱边和面上的原子会出现在所有晶胞棱边和面上。

在图中,习惯上都是将原点放置在晶胞的左后角的位置上。将 ***a*** 轴或 x 轴表示为页面向外投射,朝向读者,***b*** 轴或 y 轴指向右边,***c*** 轴或 z 轴指向页面的顶部。在投影图中,原点设置在晶胞投影图的左上角。经常遇到的投影图是垂直于 ***c*** 轴的。在该情况下,***a*** 轴或 x 轴画成指向朝下(从页面顶部指向底部),而 ***b*** 轴或 y 轴则画成指向右边。投影图中的 x 和 y 坐标可从图形来确定,而 z 位置在图中通常为分数。

453

大量的结构已经得到确定,将其按照拓扑结构相同的方式进行归类是非常方便的。当同类的一个结构到另一个结构,晶胞中的原子不同,这反映了化学上化合物的变化,而原子坐标和晶胞尺度改变轻微,这反映了原子尺寸的差异,但相对的原子位置(点阵)都是相同的,或者是非常相似的。通常,类的名称取自矿物的名称,因为矿物晶体是首先用于结构测定的固体。所以,所有结构与氯化钠 NaCl(矿物岩盐)相似的晶体都被说成是采用了氯化钠 NaCl 岩盐型结构。因而这些材料的化学通式都具有 MX 的形式,其中 M 是金属原子,而 X 是非金属原子,比如 MgO。类似地,结构与二氧化钛 TiO_2 的金红石相似的晶体归类为金红石型结构。这些物质的通式都具有 MX_2 的形式,例如 FeF_2。一些简单无机物结构的晶体学细节罗列

如下。

金属铜（A1，面心立方，fcc）

结构：立方；$a=0.3610$ nm；$Z=4$；空间群，$Fm\bar{3}m$(No. 225)；

原子位置：Cu：4a 0,0,0； 1/2,1/2,0； 0,1/2,1/2； 1/2,0,1/2

金属钨（A2，体心立方，bcc）

结构：立方；$a=0.3160$ nm；$Z=2$；空间群，$Im\bar{3}m$(No. 229)；

原子位置：W：2a 0,0,0； 1/2,1/2,1/2

金属镁（A3）

结构：六方；$a=0.3200$ nm，$c=0.5200$ nm；$Z=2$；空间群，$P6_3/mmc$（No. 194）；

原子位置：Mg：2d 2/3,1/3,1/4； 1/3,2/3,3/4

金刚石（A4）

结构：立方；$a=0.3567$ nm；$Z=8$；空间群，$Fd\bar{3}m$(No. 227)；

原子位置：C：8a 0,0,0； 1/2,1/2,0； 0,1/2,1/2； 1/2,0,1/2； 1/4,1/4,1/4； 3/4,3/4,1/4； 3/4,1/4,3/4； 1/4,3/4,3/4

每个原子通过指向四面体顶点的4个结合键与其邻近原子连接起来。结构也可视为由碳原子四面体所构成，每个四面体的中心容纳一个碳原子。A4类型结构的另外两个例子Si晶体和Ge晶体，以及在13.2℃以下稳定存在的锡的同素异构体，即灰锡或者说是α-Sn，也是金刚石型结构。

石墨

结构：六方；$a=0.2460$ nm，$c=0.6701$ nm；$Z=4$；空间群，$P6_3mc$(No. 186)；

原子位置：C1：2a 0,0,0； 0,0,1/2；

C2：2b 1/3,2/3,0； 2/3,1/3,1/2

454

碳原子薄层形成六边形网络，每一薄层位于下面一层之上。

氯化钠(岩盐)，NaCl

结构：立方；$a=0.5630$ nm；$Z=4$；空间群，$Fm\bar{3}m$(No. 225)；

原子位置：Na：4a 0,0,0； 1/2,1/2,0； 1/2,0,1/2； 0,1/2,1/2；

Cl：4b 1/2,0,0； 0,0,1/2； 0,1/2,0； 1/2,1/2,1/2；

(或者，反之亦然。)

氧化物、氮化物、卤化物以及硫化物MX普遍具有这种结构，包括非化学计量的3d过渡金属氧化物～TiO、～VO、～MnO、～FeO、～CoO和NiO。

闪锌矿，立方ZnS

结构：立方；$a=0.5420$ nm；$Z=4$；空间群，$F\bar{4}3m$(No. 216)；

原子位置：Zn：4a 0,0,0； 1/2,1/2,0； 1/2,0,1/2； 0,1/2,1/2；

S：4*c* 1/4,1/4,1/4； 3/4,3/4,1/4； 3/4,1/4,3/4； 1/4,3/4,3/4

硫化锌 ZnS 的立方闪锌矿型结构类似于金刚石型结构，只是 Zn 和 S 代替 C 而平行于轴向作交替层状堆垛。

许多Ⅲ-Ⅴ半导体都是这种结构，包括 GaAs、InP，以及 AgI、CuF、CuCl、CuBr 和 CuI 等卤化物。

纤锌矿，六方 ZnS

结构：六方；$a=0.3810$ nm，$c=0.6230$ nm；$Z=2$；空间群，$P6_3mc$(No. 186)；

原子位置：Zn：2*b* 1/3,2/3,1/2； 2/3,1/3,0；

S：2*b* 1/3,2/3,3/8； 2/3,1/3,7/8

在硫化锌 ZnS 的纤锌矿构型中，S 原子以六方密堆积的方式进行排列，金属原子占据四面体位置的一半。在距离 *c* 内有 2 层四面体，它们指向同一方向。这就使得材料只存在一个轴，即 **c** 轴，这些化合物具有压电现象。

许多化学式为 MX 的化合物都是这种结构，包括 SiC、AlN、GaN、InN、ZnO、β-BeO、CdS、CdSe、CdTe、CuCl、CuBr、CuI 和 β-AgI。

刚玉，Al_2O_3

结构：三方（菱方）对称性，六方晶胞表征；$a=0.4763$ nm，$c=1.3009$ nm；$Z=6$；空间群，$R\bar{3}c$(No. 167)；

原子位置：各自都有(0,0,0)；(2/3,1/3,1/3)；(1/3,2/3,2/3)；加上

Al：12*c* $0,0,z$； $0,0,\bar{z}+1/2$； $0,0,\bar{z}$； $0,0,z+1/2$；

O：18*e* $x,0,1/4$； $0,x,1/4$； $\bar{x},\bar{x},1/4$； $\bar{x},0,3/4$； $0,\bar{x},3/4$； $x,x,3/4$

其中 x 坐标(O)和 z 坐标(Al)可近似为 1/3。一般地，这些坐标可以写成 $x=1/3+u$ 和 $z=1/3+w$，式中 u 和 w 两者都很小。取代表值 $x=0.306$ 和 $z=0.352$，得出位置为： 455

Al：12*c* 0,0,0.352； 0,0,0.148； 0,0,0.648； 0,0,0.852

O：18*e* 0.306,0,1/4； 0,0.306,1/4； 0.694,0.694,1/4； 0.694,0,3/4；
0,0.694,3/4； 0.306,0.306,3/4

刚玉的晶胞是菱方构型，但其结构常常用六方晶胞来描述。每个正离子以略微扭曲的八面体配位方式被 6 个氧离子包围着。负离子接近于六方密堆积，正离子在该排列中有序地占据三分之二的可用八面体位置。还有 α-Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 也是这种结构。

萤石 CaF_2

结构：立方；$a=0.5450$ nm；$Z=4$；空间群，$Fm\bar{3}m$(No. 225)；

原子位置：Ca：4*a* 0,0,0； 1/2,1/2,0； 1/2,0,1/2； 0,1/2,1/2；

F：8c　1/4,1/4,1/4；　1/4,3/4,3/4；　3/4,1/4,3/4；　3/4,3/4,1/4；　1/4,1/4,3/4；　1/4,3/4,1/4；　3/4,1/4,1/4；　3/4,3/4,3/4

金红石 TiO_2

结构：正方晶系(四方晶系)：$a=0.4594$ nm，$c=0.2959$ nm；$Z=2$；空间群，$P4_2/mnm$ (No. 136)；

原子位置：Ti：2a　0,0,0；　1/2,1/2,1/2；

O：4f　$x,x,0$；　$\bar{x},\bar{x},0$；　$\bar{x}+1/2,x+1/2,1/2$；　$x+1/2,\bar{x}+1/2,1/2$

氧 O 的 x 坐标接近于 1/3。取代表值 $x=0.305$，得出位置为：

O：4f　0.305,0.305,0；　0.695,0.695,0；　0.195,0.805,1/2；　0.805,0.195,1/2

二氧化钛有若干种结晶的形式。其中最重要的是金红石晶型。采用该结构形式的还有 SnO_2、MgF_2 和 ZnF_2。许多金属性的或者具有金属-绝缘体转变特性的氧化物具有这种结构的略微扭曲形式，例如 VO_2、NbO_2 和 CrO_2。

碘化镉 CdI_2(理想态)，氢氧化镉 $Cd(OH)_2$

结构：六方；$a=0.424$ nm，$c=0.684$ nm；$Z=2$；空间群，$P\bar{3}m1$(No. 164)；

原子位置：Cd：1a　0,0,0；

I：2d　1/3,2/3,1/4；　2/3,1/3,−1/4

456

因为 CdI_2 具有许多晶型，这里要涉及的是具有明确结构的 $Cd(OH)_2$。上面给出的理想结构对于本书的描写是足够的。

CdI_2 结构由碘原子层以六方…ABAB…的方式堆积构成。每隔一层的八面体位置填充镉 Cd，形成 CdI_2 的层状结构。其堆垛次序为

$$\cdots A\gamma B \quad A\gamma B \quad A\gamma B \quad A\gamma B\cdots$$

式中 γ 表示被占据的八面体位置，按照惯例 $\alpha=A$、$\beta=B$、$\gamma=C$，其中 A 等代表负离子，α 等代表正离子。这些层状结构只是通过二次键(副键)的弱作用结合在一起的。因此，CdI_2 易于在平行于层状结构的方向上解理成片状。

很多卤化物和氢氧化物都采取这种结构，包括 $Mg(OH)_2$、$Cd(OH)_2$ 以及许多硫化物，如 TiS_2、ZrS_2、HfS_2、α-TaS_2、PtS_2 和 SnS_2。

氯化镉 $CdCl_2$(理想态)

结构：菱方(三方)对称性，六方晶胞表征；$a=0.385$ nm，$c=1.746$ nm；$Z=3$；空间群，$R\bar{3}m$(No. 166)；

原子位置：Cd：3a　0,0,0；　1/3,2/3,2/3；　2/3,1/3,1/3；

Cl：6c　±(u,u,u；　$1/3+u,2/3+u,2/3+u$；　$2/3+u,1/3+u,$

1/3＋u)； u＝1/4

这一结构具有菱方对称性，但通常按照3倍体积的六方晶胞来描述，它与理想的CdI_2结构比较更为简单。该理想化的晶胞对于本书的目标来说是够充分的了。在这种表示中，负离子层处于立方最密堆积…ABCABCABC…状态。

金属和非金属的堆垛次序为

$$\cdots A\gamma B \quad C\beta A \quad B\alpha C\cdots$$

辉钼矿(β-MoS_2)和有关的硫化物

结构：六方；a＝0.316 nm，c＝1.230 nm；Z＝2；空间群，$P6_3/mmc$(No.194)；

原子位置：Mo：2c ±(1/3,2/3,1/4)

S：4f ±(1/3,2/3,0.63； 2/3,1/3,0.13)

除了S层两两直接相互重叠这一点不同以外，此类层状结构与CdI_2完全相似，所以中心正离子是处于三棱柱配位，而不是八面体或四面体配位。在由这种S-Mo-S单元得到的结构中，这些层状结构可以像原子密排那样进行堆积。辉钼矿(β-MoS_2)结构的这些层状组织为六方密堆积，因而层序是…BαB AβA…。

这也叫作C7结构，或者用符号$2H_1$表示，其中开头的数字是S-Mo-S层的重复次数。其他具有这种结构的化合物有$2H_1$ β-MoS_2(六方MoS_2)和WS_2。

六方晶型的NbS_2(六方NbS_2)具有另外一种两层结构，其层序为…AγA BγB…。

具有层序为…AβA BγB CαC…的立方堆积称为3R晶型(有3个组合的S-M-S层)，采取这种结构形式的有3R-MoS_2(Rh)、NbS_2(Rh)、TaS_2、WS_2、ReS_2。 457

三氧化铼 ReO_3

结构：立方；a＝0.3750 nm；Z＝1；空间群，$Pm\bar{3}m$(No.221)；

原子位置：Re：1a 0,0,0；

O：3d 1/2,0,0； 0,1/2,0； 0,0,1/2

这一结构常常用来表示单斜氧化物WO_3的理想化立方结构。

钛酸锶 $SrTiO_3$ 和钙钛矿

结构：立方；a＝0.3905 nm；Z＝1；空间群，$Pm\bar{3}m$(No.221)；

原子位置：Ti：1a 0,0,0；

Sr：1b 1/2,1/2,1/2；

O：3c 0,1/2,1/2； 1/2,0,1/2； 1/2,1/2,0

许多化学式为ABX_3的化合物都具有钙钛矿型结构，其中A表示大的正离子，B表示中等尺度的正离子，X表示负离子。钙钛矿是一种组成为$CaTiO_3$的矿物质。虽然这种化合物开始是立方结构，但后来却显示出比最初的简单立方结构更低的对称性。氧化物$SrTiO_3$具有对应的高对称度形式，该形式称为理想的或立方

的钙钛矿型结构。将此结构视为是通过共用 TiO_6 八面体的顶角排列，其中大的 Sr^{2+} 离子位于晶胞中心位置，这种考虑往往可以带来方便。因而 TiO_6 结构与上面所述的 ReO_3 中的结构相似。

该结构的构建形式表明，立方晶胞的棱边等于 Ti—O 键长的两倍：

$$a = 2(r_{Ti} + r_O)$$

式中 r_{Ti} 和 r_O 分别是 Ti 离子和 O 离子的半径。这一关系确定了内部笼状多面体位置的尺度。如果假定对于一个稳定的结构要形成中心正离子只需要触及周围的氧负离子(Goldschmidt 规则)，那么就有如下关系：

$$(r_{Sr} + r_O) = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)a = \sqrt{2}\,(r_{Ti} + r_O)$$

对于任何立方钙钛矿型结构的 ABX_3 化合物，这是一个可以作为一般化关系的公式。如果将其写成如下形式：

$$(r_A + r_X) = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)a = t\sqrt{2}\,(r_B + r_X)$$

或者

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

458 就可为这些相结构的形成提供有益的解释。在此方程中，r_A 是笼状多面体位置的正离子的半径，r_B 是八面体配位正离子的半径，r_X 是负离子的半径。因子 t 称为容忍因子(tolerance factor)。理想情况下，t 应该等于 1.0。经验发现，如果 t 处于 0.9～1.0 这一近似范围内，那么立方钙钛矿型结构就会是稳定的。但是，使用这个简单概念时还需有一些应注意的地方。必须使用与离子配位数相适应的离子半径。所以，r_A 应该采用配位数为 12 的参数，r_B 应该采用八面体配位的参数，r_X 应该采用线性配位的参数。在这一限制条件下，容忍因子具有很好的预测能力。

结构必须是电中性的。如果离子所带电荷写成 q_A、q_B 和 q_X，则有

$$q_A + q_B = -3q_X$$

式中认为负离子是显示负电荷的。最可能的组合方式为

$$\begin{aligned} X &= -1\ (\text{即 } F^-, Cl^-, Br^-), (A,B) = (1,2) \\ &= -2\ (\text{即 } O^{2-}), (A,B) = (1,5), (2,4), (3,3) \\ &= -3\ (\text{即 } N^{3-}), (A,B) = (3,6) \end{aligned}$$

目前已合成的数量最大的理想钙钛矿物相是化学通式为 ABO_3 的氧化物。下面是一些例子：


$A^+B^{5+}O_3$：$RbUO_3$，$KTaO_3$


$A^{2+}B^{4+}O_3$：$BaSnO_3$，$BaZrO_3$，$SrMnO_3$


$A^+B^{2+}X_3$：$CsCdF_3$，$CsCaF_3$，$KMgF_3$，$KNiF_3$，$CsCaCl_3$，$CsCdCl_3$，$CsHgBr_3$

在许多化学式为ABX_3的化合物中，都由于BX_6八面体轻微的扭曲而降低了对称度，对称性从立方晶系移向正方晶系(四方晶系)、正交晶系(斜方晶系)等等。这一大类化合物包括许多科技领域的重要材料，如$BaTiO_3$、$NaNbO_3$和$LiNbO_3$等。

尖晶石，$MgAl_2O_4$和AB_2O_4尖晶石

结构：立方；a=0.8090 nm；Z=8；空间群，$Fd\bar{3}m$ (No. 227)；

原子位置：各自都有(0,0,0)；(0,1/2,1/2)；(1/2,0,1/2)；(1/2,1/2,0)；加上

Mg：8*a*　0,0,0；　3/4,1/4,3/4；

Al：16*d*　5/8,5/8,5/8；　3/8,7/8,1/8；　7/8,1/8,3/8；　1/8,3/8,7/8；

O：32*e*　x,x,x；　$\bar{x},\bar{x}+1/2,x+1/2$；　$\bar{x}+1/2,x+1/2,\bar{x}$；　$x+1/2,\bar{x},\bar{x}+1/2$；　$x+3/4,x+1/4,\bar{x}+1/4$；　$x+1/4,\bar{x}+3/4,x+3/4$；　$\bar{x}+3/4,x+3/4,x+1/4$

O的x坐标近似等于3/8，通常以“$3/8+u$”的形式给出，其中u的数量级为0.01。取代表性的值x=0.388，其中u=0.013，位置为

459

O：32*e*　0.388,0.388,0.388；　0.612,0.112,0.888；　0.112,0.888,0.612；　0.888,0.612,0.112；　0.138,0.638,0.862；　0.862,0.862,0.862；　0.368,0.362,0.138；　0.362,0.138,0.638

在面心晶胞中存在4种点阵点，其基本模式是2个$MgAl_2O_4$的复合。该结构是按照矿物尖晶石$MgAl_2O_4$来命名的。晶体结构中的氧原子处于与氯原子在8个NaCl晶胞中相同的相应位置上，堆积在一起形成2×2×2立方体。因此，在尖晶石的立方晶胞中有32个氧原子，每个晶胞中包含的物质为$Mg_8Al_{16}O_{32}$。其中Mg原子和Al原子以有序的形式插入这一排列中。作为很好的近似，所有的镁原子都可看成按照四面体的形式由4个氧原子包围着，可以说成是镁原子占据了结构中四面体的位置。类似地，作为很好的近似，所有的铝原子都可以看成按照八面体的形式由6个氧原子包围着，也可说成是铝原子占据了结构中八面体的位置。在每个晶胞中，都存在与氧原子个数相同的八面体位置，即32个，以及两倍于这个数的四面体位置，即64。Al^{3+}离子和Mg^{2+}离子分别填充了八面体位置数的一半以及四面体位置数的1/8。这意味着，晶胞中有16个被占据的八面体位置和8个被占据的四面体位置。

当沿着[111]方向向下观察结构时，可以看到氧原子以立方密堆积形式堆垛，重现了它与NaCl型结构的联系。

以矿物尖晶石$MgAl_2O_4$冠名了与其具有同样结构的一大类重要化合物，统称为尖晶石，其中包括卤化物、硫化物、氮化物以及氧化物。通常将这些尖晶石视为离子化合物。氧化物尖晶石的化学式AB_2O_4适合于很多正离子的组合，其中最普遍的情况是A^{2+}和B^{3+}的组合，Mg^{2+}和Al^{3+}的组合是在尖晶石本身结构中的代

表。发现正离子有两种主要的排列方式。如果每个晶胞中的 8 个 A^{2+} 离子都限制在可用的四面体位置,这些四面体位置就会全部充满。而 16 个 B^{3+} 离子则被限制在八面体位置上。这种正离子分布常常表述为(A)[B_2]O_4,其中四面体位置的正离子放在"( )"内,而八面体位置的正离子放在"[ ]"内,或者就写成 A[B_2]O_4 的形式,此时只区分八面体位置,认为其他离子都处于四面体位置。这叫作正尖晶石型结构,具有这种正离子排列方式的化合物称为正尖晶石。如果 8 个 A^{2+} 离子放置在一半的可用的 16 个八面体位置上,半数的 B^{3+} 离子必须放置在剩下的八面体位置上,另有半数的 B^{3+} 离子放置在四面体位置上。这可写作(B)[AB]O_4 或者 B[AB]O_4。这种排列称为反尖晶石型结构,而具有这种正离子排列方式的化合物称为反尖晶石。

实际上,只有极少数的尖晶石具有确切的正尖晶石型结构或反尖晶石型结构,绝大多数尖晶石都是具有混合型的尖晶石型结构,称为混合型尖晶石。正离子在两种位置上的分布是许多参量的函数,其中包括温度参量。该变化由占据因子 λ 来描述,它给出了 B^{3+} 离子在四面体位置的分数。此时尖晶石的化学式写成($A_{1-2\lambda}B_{2\lambda}$)[$A_{2\lambda}B_{2-2\lambda}$]$O_4$。正尖晶石通过 λ 值为 0 来表示,反尖晶石通过 λ 值为 0.5 来表示。还有一种表达方式就是使用倒置因子 i,这是处于四面体位置的 B^{3+} 离子总数量。此时尖晶石的化学式写成($A_{1-i}B_i$)[A_iB_{2-i}]O_4。这两个因子之间的关系为 $i=2\lambda$。已测得某一个尖晶石 $MgAl_2O_4$ 样品的 $\lambda=0.05(i=0.1)$,这对于正尖晶石是一个相当好的近似。许多 $MgAl_2O_4$ 的试样,包括天然试样在内,都是混合型尖晶石,其记录的 λ 值高达 0.1(i 值高达 0.2)。

460

立方晶型的 $A^{2+}Fe^{3+}O_4$ 铁酸盐形成了一类重要的磁性氧化物,此类氧化物(在理想条件下)具有反尖晶石型结构(Fe^{3+})[$A^{2+}Fe^{3+}$]O_4。天然磁石(或称磁铁矿)Fe_3O_4 是化学式为(Fe^{3+})[$Fe^{2+}Fe^{3+}$]O_4 的反尖晶石。立方铁酸盐中的四面体位置和八面体位置提供了两种磁性亚结构,这赋予了这些氧化物以非常灵变的磁性能,这种磁性能可以通过改变正离子及其在八面体位置和四面体位置之间的相对分布来调整。实际上,立方铁酸盐中的正离子分布很少是完全的正尖晶石型结构或反尖晶石型结构,其分布趋于随着温度的变化而变化。因此,要获得期望的磁性能,工艺条件是重要的前提。

氟化镍钾,K_2NiF_4

结构:正方(四方);$a=0.4006$ nm,$c=1.3706$ nm;$Z=2$;空间群,$I4/mmm$(No. 139);

原子位置:Ni:$2a$ 0,0,0; 1/2,1/2,1/2;

K:$4e$ ±(0,0,z; 1/2,1/2,z+1/2); $z=0.35$;

F(1):$4c$ 0,1/2,0; 1/2,0,0; 1/2,0,1/2; 0,1/2,1/2;

F(2)：4e　±(0,0,z；　1/2,1/2,z+1/2)；　z=0.15；

K_2NiF_4结构也叫作 K_2MgF_4结构，其由层状钙钛矿型的八面体结构按照一层接一层的方式层层堆积所构成。八面体中含有小的 Ni^{2+} 离子；而大的 K^+ 离子则处于八面体的层与层之间。K^+ 离子和相邻 F^- 离子的位置类似于 NaCl 型结构中的正离子和负离子的位置，所以 K_2NiF_4结构常常被称为由钙钛矿和氯化钠层形成的共生构成。除了氟化物和少量氯化物外，还有大量的氧化物也结晶成这种结构，包括 La_2NiO_4、Sr_2TiO_4和 Sr_2SnO_4等。

La_2CuO_4的结构与 K_2NiF_4的结构紧密相关，但与上述化合物中的规则八面体相比，CuO_6八面体在 **c** 轴方向上被拉长了。室温下晶胞是正交晶系(斜方晶系)，其 a 和 b 近似等于正方晶系(四方晶系)理想 K_2NiF_4晶胞的对角线，$a \approx b \approx \sqrt{2}a_{tet}$ [其中下标"tet"表示"tetragonal(四方的)"]。在 260℃以上它变成正方晶系(四方晶系)。在半导体文献中该结构常常称作 T 结构或 T/O 结构。

扩展阅读

R. J. D. Tilley, *Crystals and Crystal Structures*, Wiley Chichester, 2006, and references therein.

S2 能带理论

461

S2.1 能带

在 20 世纪之初，对于固体电性能的解释是模糊不清的。可谓最好的解释就是假定金属中包含有自由电子气，其性能通过反映气体动力学理论的方法而得出。电子对结合(electron pair bond)的共价键理论以及原子价的概念显然可以很好地适用于分子体系，但对于固体则不是这样。事实上，对固体电性能的理解进展来自波动方程对自由电子理论的直接应用。首先是 Sommerfeld 于 1928 年进行了尝试，接下来很快在 1929 年 Bloch 考虑晶体中原子排列的周期性，还有 Wilson 于 1931 年在 Bloch 的计算基础上对金属、半导体和绝缘体进行辨别。不久又认识到，将物质绝然分成这 3 个类型是不全面的。有些固体，特别是过渡金属氧化物，比如 CoO 或 NiO，按照简单的理论来说它们应该是金属性的，但实际上它们是绝缘性的。Mott 通过 1937 年到 1949 年的若干年工作，终于解决了这种左右为难的局面，固体绝缘性转变成金属性的可能性受到重视。在 1946 年到 1950 年这几年间，Bardeen、Brattain 和 Shockley 等人发明了晶体管并使其工作。基于他们在晶体管实验和理论研究的基础，创立了半导体工业。到 20 世纪中期，笼罩在固体电性能周围的神秘面纱终于被揭开。对应的理论作为一个整体，通称为能带理论。

能带理论中，可用来导电的电子并非与任一特定的原子都有联系。它们易于在整个晶体内移动，即所谓自由电子或非常接近自由电子状态。这些电子的波函数可认为是能够延伸到晶体的整个空间的，是离域化的。固体中的外层电子，即从化学性能和电性能两方面的观点出发都认为是最重要的电子，占据了允许能级形成的能带（bands of allowed energies）。介于这些能带之间的区域不能被电子所占据，这样的区域称为带隙（band gaps）。

能带源于构成固体的原子的外层电子能级重叠。因而各个能带以起主要作用的轨道来命名。所以，能带大体上可以描写成 s、p 或 d 等字符的形式。晶体的能带结构相当复杂，能带可以在某些晶体学方向上发生重叠而在其他方向上有充分的分隔。幸运的是，固体中能带复杂的三维属性对于许多情况都可以忽略，因而“平带（flat-band）”的图形就足够了。

S2.2　绝缘体、半导体和金属

当考虑电性能时，材料的基本分类是金属、绝缘体和半导体。绝缘体是一种正常情况下没有导电性的材料。最初对金属和半导体的分类或多或少是以测得的电导率的大小为根据的。但是，更好的定义包含了这样一层意思，即金属是那些电导率随着温度提高而下降的材料，而半导体则在温度提高时表现出电导率增加的性质。

462

定义金属为其内最高能带只被部分填充的材料。填充的最高能级称为 Fermi（费米）能或者 Fermi 能级。由于恰好在 Fermi 能之上的空能级易于利用，因此可以产生传导。在晶态金属中，Fermi 能级具有复杂的形状，称为 Fermi 面。传统意义上，典型的金属是指碱金属 Li、Na、K 以及类似的金属。然而，判定标准并不限于元素，而一些氧化物以及许多硫化物在其电性能方面也具有金属性。

绝缘体的较高能带是完全空着的，而较低的能带则被电子完全充满。被充满的能带（满带）顶部和空带的底部两者之间的能隙是相当大的。满带称为价带（valence band），空带称为导带（conduction band）。价带顶和导带底的能差称为带隙（band gap）。当材料导电时，电子获得一定能量并跃迁到能量略高的能级上。如果含有电子的能带是充满的（满带），就不会有导电性，因为没有能量略高的能级可供利用[①]。

本征半导体的能带结构与绝缘体类似，但前者的空带和满带之间的分隔较小。对于半导体，带隙需是这样一种情况，那就是在室温下某些电子可以从价带顶跃迁到导带底。导带上的电子将具有大量可用的能量略高的能级，且当电压施加到材

① 自然地，如果施加一个极大的电压，如同在雷电的环境中那样，则电子获得很大的能量，以致它从价带中脱离出来并可跃迁到导带上去。在这些条件下，可以说成绝缘体被击穿（break down）。

料上时，它们可以吸收一些能量，这就导致了一定程度的导电性。在 0 K 下，这些材料将会是绝缘体，因为没有电子会从价带越过能隙进入导带。本征半导体电导率的大小将随着温度提高而增大，因为温度提高时会有更多的电子获得足够的能量而越过带隙。本征半导体的 Fermi 能级处于带隙的中点。

相当令人惊讶的是，数量与激发到导带上的电子相同的正电载流子，对于导电性有着等量的贡献。这些正电载流子就是价带上的"空缺(vacancies)"，称为正空穴(positive hole)，或者更一般地称作空穴(hole)。每逢一个电子从全充满的价带迁移到导带时，就会形成两个可移动的荷电载流子，一个是电子，一个是空穴。

带隙的大小可通过测量半导体的电导率随温度的变化而进行估算，得出所谓的热带隙(thermal band gap)。或者采用另一种方式，通过测定恰好足以激发电子越过带隙的光子能量，从而估算出所谓光带隙(optical band gap)。光带隙测量揭示了比对应于价带-导带能隙的单个峰更多的跃迁能级。在 1938 年到 1948 年间，Peierls、Frenkel 和 Davydov 等人根据空穴-电子对(hole-electron pairs)的概念解释了这些在本征半导体吸收谱之内的附加峰的存在，这种空穴-电子对称为激子(excitons)。 **463**

非本征半导体含有相当数量的外来原子，这些外来原子可以是有意加入的掺杂剂(dopants)，或者是无意中出现的杂质(impurities)。在很低的温度下，这些外来原子可能对于此类的电性能没有任何作用，但当温度提高时，它们可以通过两种十分不同的方式来影响材料的性能行为。它们可以作为施主(donors)，向导带提供电子；或者作为受主(acceptors)，从价带接受电子，这相当于向价带提供空穴。施主和受主常常通过带隙内部的能级来表达。大量的杂质可以导致取代局域能级(定域能级)的窄带出现。当施主为晶体中存在的主要杂质时，主要是通过电子来实现导电，这类材料称为 n 型半导体。类似地，如果受主是存在的主要杂质，则主要是通过空穴来实现导电，这类材料称为 p 型半导体。在本征半导体中，电子和空穴大体上是等量存在的。对于非本征半导体的导电，其传导性要么由电子传导方式支配，要么由空穴传导方式支配。

非本征半导体中 Fermi 能级的位置取决于掺杂剂浓度和温度。作为一个粗略的规则，对于 n 型半导体的 Fermi 能级可取施主能级和导带底之间的值，对于 p 型半导体的 Fermi 能级可取价带顶和受主能级之间的值，两者都是以 0 K 为参考温度。当温度提高时，两种情况下的 Fermi 能级都会移向带隙中央。

如果施主和受主的存在数量相等，则材料称为补偿半导体(compensated semiconductor)。在 0 K 下这些材料是绝缘体，在实践中要区分补偿半导体和本征半导体是困难的。当所有的杂质都完全电离，以致要么是所有的施主能级都失去了电

子，要么是受主能级都得到了电子，则表明已经进入耗尽区(exhaustion range)。

简并半导体(degenerate semiconductors)可以是本征半导体或者非本征半导体，但在这些材料中的带隙与热能相当，或低于热能。在这种情形下，每个带中的荷电载流子的数量都变得非常高，电子传导性也变得非常高。可以说其化合物表现出准金属行为。

由于半金属的满带和空带是部分重叠的，因此显示出金属的导电性。在该情况下，电子从满带溢出进入空带底，直至 Fermi 面与两个能带都产生相交。在半金属中，空穴和电子共存，甚至在 0 K 都是这样。

S2.3 半导体和绝缘体中的点缺陷及能带

在能带图上，绝缘体或半导体中的点缺陷都表示成能级。这些能级可处于导带或价带之内，但表现出电性能和光学性能的缺陷多数都位于带隙内。这些杂质对固体电性能的作用将取决于能级与导带底或价带顶的靠近程度。靠近于这些带的边缘的那些能级称为浅能级(shallow levels)，而那些靠近带隙中央的叫作深能级(deep levels)。

464

能够发生的最基本的跃迁就是电子从价带迁移到导带。由此产生了易于迁移的电子和易于迁移的空穴，这两者都常常可以当作缺陷来处理。这种形式的跃迁以及相反的过程，即导带中的电子跌落到价带，在此过程中湮灭一个空穴并释放出能量，这些都称为带间跃迁(interband transitions)。除了电子和空穴本身之外，带间跃迁不涉及其他缺陷。而其他跃迁则涉及缺陷。

浅能级在导电性方面起着重要的作用。浅的施主能级(施主浅能级)在能量上接近于导带，释放电子到导带形成 n 型半导体。加入绝缘性离子氧化物中的间隙金属原子通常就是以这种方式发挥作用的，这是因为金属原子趋于通过失去电子而电离(离子化)。当施主能级释放一个或多个电子进入导带时，就称为电离。表示电离施主的能级将低于未电离(电中性)施主的能级，其差值等于将电子移动到导带所需的能量。施主浅能级的存在致使材料变成 n 型半导体。

浅的受主能级(受主浅能级)位于靠近价带之处，从价带接受电子而在价带中产生空穴，形成 p 型半导体。间隙非金属原子往往生成受主浅能级，这是因为负离子的形成涉及吸收额外的电子。当受主能级从价带得到电子，在此过程中产生空穴，即称之为电离。中性受主原子的能量与电离的受主是不同的。在电离的负离子上的电子常常会被“捕获”，对导电性没有贡献。

对空位有着同样的考虑。例如，负离子空位可以产生一组仅低于导带底端的施主浅能级。如果空位是通过从晶体中移去中性非金属原子而生成的，那么负离子上的电子就会迁移到导带上去，从而形成 n 型半导体。中性空位和电离空位的

能量略有差别。

正离子空位的行为与上面相反。从材料中移去中性金属原子会涉及移走正离子以及取自价带的合适电子数。因此,正离子空位可以表示成靠近价带的受主能级,同时在其能带中具有等量的空穴。这些材料为p型半导体。

深能级对导电性的影响一般比较小,但在其他方面却具有重要的作用,尤其是对光学性能的影响。

S2.4 过渡金属氧化物

在正离子能够以若干价态存在的过渡金属化合物中,常常可以发现浅能级。其中最为熟知的就是过渡金属氧化物。在这些化合物中,价带主要源于氧原子的p轨道。导带主要由金属原子的d轨道组成,但也可含有金属s轨道的大量混合成分。这种状态可以用二氧化钛 TiO_2 和氧化镍 NiO 这两种过渡金属氧化物来阐明。 465

二氧化钛的名义组成是 Ti^{4+} 和 O^{2-},其带结构具有主要源于氧原子2p轨道的满价带和源于钛原子d轨道的空导带。该氧化物是绝缘体。氧化物 Ti_2O_3 的名义组成是 Ti^{3+} 和 O^{2-},其在每个正离子上都具有附加的额外电子,位于3d轨道。在能带图中,这些电子分布于d带上,该带仅部分填充,所以材料表现得如同金属那样。当 TiO_2 轻微地还原成 TiO_{2-x} 时发现的情况是走向这后一情况的中间步骤。失氧造成的电荷不平衡通过产生 Ti^{3+} 离子来恢复;名义上说每失去一个 O^{2-} 离子就形成2个 Ti^{3+} 离子。每个 Ti^{3+} 都可以表示成靠近导带底的杂质能级。热能一般足以使这些中心产生电离,电子则释放到导带中。因此,可认为轻微还原的 TiO_2 将表现出n型半导性。

在氧化镍中,d带应该是部分充满的,因为 Ni^{2+} 有8个d电子而d带能够容纳10个电子。然而,在该材料中,d带分裂为完全充满部分和全空部分,后者可能与4s带发生重叠。这意味着NiO将会是绝缘体。氧化镍可制成非化学计量化合物,所得材料由于 Ni^{2+} 空位而具有过量的氧,所以化学式为 $Ni_{1-x}O$。电荷失衡通过将一些 Ni^{2+} 离子转变成 Ni^{3+} 离子而得以调整,这等价于正常 Ni^{2+} 离子加上空穴。每个 Ni^{3+} 离子都可以表示成略高于充满d带的受主浅能级。热能一般足以使这些中心产生电离。在这一情况下,空穴从 Ni^{3+} 离子迁移到价带。因而,可认为轻微的金属不足型氧化物 $Ni_{1-x}O$ 会表现出p型半导性。

S3 Seebeck 系数(热电系数)

S3.1 Seebeck 系数和熵

Seebeck 效应(热电效应)的起因,可通过假定材料中的电子和空穴是行为与气体原子相类似的缺陷这一方式来加以定性的理解。与冷区(cold region)的荷电载流子(charge carrier)相比较,在热区(hot region)的荷电载流子会有较高的动能,因而有较高的速度。这意味着,热端的荷电载流子向冷端移动的净速度会高于冷端的荷电载流子向热端移动的净速度。在这一情况下,将会有更多的载流子从热端流向冷端,反过来,从冷端流向热端的载流子则较少,这将导致在试样的热端和冷端之间建立起电压。最终达到平衡,这样产生的电势(电压)就是所谓 Seebeck 电压。这一简单模型是经典的模型或称 Drude 模型,它给出的 Seebeck 系数公式为

466

$$\alpha = -k/2e \quad (\text{对电子})$$
$$= +k/2e \quad (\text{对空穴})$$

式中 k 为 Boltzmann 常数,e 为电子电荷。

电子、空穴或者其他易于迁移的荷电载流子都可视为化学上的反应物种,这类反应物种可定义对应热力学的化学势,即电化学势 $\bar{\mu}$,它定义为

$$\bar{\mu} = \mu + Ze\phi$$

式中 μ 是不存在电势的情况下易于迁移的荷电载流子的化学势,Ze 是易于迁移的物种上的电荷,ϕ 是载流子邻近区域的电势。对于电子或空穴,Z 将等于 −1 或 +1,因此

$$\bar{\mu} = \mu + e\phi \quad (\text{空穴})$$
$$= \mu - e\phi \quad (\text{电子})$$

在 p 型材料受到温度梯度作用的情形中,平衡条件下料棒热端空穴的电化学势必须等于料棒冷端空穴的电化学势。所以

$$\bar{\mu}_H = \bar{\mu}_C$$
$$\bar{\mu}_H + e\phi_H = \bar{\mu}_C + e\phi_C$$
$$e(\phi_H - \phi_C) = \bar{\mu}_C - \bar{\mu}_H$$

物质的化学势可以换算成 Gibbs 能,在该情形中可将每个空穴的 Gibbs 能写成 g[①],所以有

$$\bar{\mu} = g = h - Ts$$

① 使用小写字母 g、h 和 s,表示所讨论的对象是单个粒子。

式中 h 和 s 代表易迁移空穴的焓和熵,T 是热力学温度(K)。用该方程代替 $\bar{\mu}$,得

$$e(\phi_H - \phi_C) = (h_C - T_C s_C) - (h_H - T_H s_H)$$
$$= h_C - h_H + T_H s_H - T_C s_C$$

对于一个合理的近似,在正常实验温度的一个小的温度范围内,如果材料冷热两端空穴的焓和熵可以取为等值,则有

467

$$h_C = h_H = h,\quad s_C = s_H = s$$

从而有

$$e(\phi_H - \phi_C) = (T_H - T_C)s$$
$$\frac{\phi_H - \phi_C}{T_H - T_C} = \frac{s}{e}$$

定义 Seebeck 系数为

$$\alpha = \frac{\phi_H - \phi_C}{T_H - T_C}$$

因此,对于空穴有

$$\alpha = s/e$$

对于电子,可重复以上的分析,由

$$\bar{\mu} = \mu - e\phi$$

得出

$$\alpha = -s/e$$

这一结果常常以每个载流子的熵得出一般化的表达:

$$\alpha = -\left(\frac{1}{e}\right)\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)$$

式中 N 是粒子的数量,S 是整体的熵。

Seebeck 系数的单位由下式给出:

[每个粒子的熵($J \cdot K^{-1}$)]/[每个粒子的电荷(C)]

即($J \cdot K^{-1} \cdot C^{-1}$)/每个粒子。利用单位转换 $J \cdot C^{-1} = V$,该单位可变成每开的伏特数($V \cdot K^{-1}$)。

S3.2　Seebeck 系数和缺陷分布

468

对于易迁移电荷位于某一特定亚晶格并从一个离子跳到另一个离子的材料,其 Seebeck 系数与晶体中存在的缺陷数量有关。缺陷是离子连同(瞬时定域的)荷电载流子。例如,轻微还原的二氧化钛可写成 $Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{2x}O_{2-x}$。存在的缺陷是 Ti^{3+} 离子,其在本书中可视为由 Ti^{4+} 离子加上一个电子组成的点缺陷。由于电子能够从一个 Ti^{3+} 离子跳到一个邻近的 Ti^{4+} 离子上,因此固体呈现出导电性和热电效应。

缺陷的熵与 Seebeck 系数相关联,可将其分解成若干个组成部分。在可用位

置上的缺陷排列引起位形熵(构型熵)。由于热能造成的荷电载流子位移振动导致熵。最后需要考虑的是离子上电子自旋态的可能性组合,即自旋简并性(spin degeneracy)。

从位形熵 S_C 开始是最容易的。假定缺陷的数量等于易迁移(定域)空穴或电子的数量,设它为 n_d,而且只存在一种类型的易迁移载流子,或者是空穴,或者是电子。位形熵 S_C 由 Boltzmann 公式给出:

$$S_C = k\ln\left[\frac{n_0!}{(n_0 - n_d)!n_d!}\right]$$

式中 S_C 为排列在 n_0 个可用位置上的 n_d 个电子或空穴的位形熵,k 是 Boltzmann 常数,符号!表示数字的阶乘。该公式可用 Stirling 近似进行简化:

$$\ln n! \approx n\ln n - n$$

(亦参见补充材料 S4。)因而位形熵可写成

$$S_C \approx k[n_0\ln n_0 - n_d\ln n_d - (n_0 - n_d)\ln(n_0 - n_d)]$$

每个粒子的位形熵 s_C 由 dS_C/dn_d 得出

$$\begin{aligned} s_C &= k\ln\left(\frac{n_0 - n_d}{n_d}\right) \\ &= k\ln\left[\left(\frac{n_0}{n_d}\right) - 1\right] \end{aligned} \tag{S3.1}$$

469 一般地,n_0 的数量级为 10^{28} 个正离子位置 · m^{-3},n_d 的数量级为 10^{20} 个缺陷 · m^{-3},因而 $n_0/n_d \gg 1$。所以有

$$\alpha = -\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left(\frac{n_0}{n_d}\right) \quad (对于电子) \tag{S3.2a}$$

$$\alpha = +\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left(\frac{n_0}{n_d}\right) \quad (对于空穴) \tag{S3.2b}$$

式中正号形式适用于 p 型材料,负号形式适用于 n 型材料。注意到 n_0/n_d 随着缺陷数量的减少而增大,因而 α 的最大值会出现在缺陷分布最少的材料中。

式(S3.1)可以写成另一个形式。记:

$$荷电载流子占据位置的数量 = cn_0 = n_d$$

$$可用位置的数量 = (1 - c)n_0 = (n_0 - n_d)$$

代入式(S3.1),得

$$s_C = k\ln\left(\frac{n_0 - n_d}{n_d}\right) = k\ln\left[\frac{(1 - c)n_0}{cn_0}\right] = k\ln\left(\frac{1 - c}{c}\right)$$

式中 c 是存在缺陷的分数。直接由此得出 Heikes 方程:

$$\alpha = -\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left(\frac{1 - c}{c}\right) \quad (对于电子)$$

$$\alpha = +\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left(\frac{1 - c}{c}\right) \quad (对于空穴)$$

这是一个有用的形式,因为 c 的值是以一种简单的方式与试样的组成成分联系在一起的。

振动熵项 S_V 可加到式(S3.2a)或式(S3.2b)中,从而得到

$$\alpha = -\left(\frac{k}{e}\right)\left\{\ln\left(\frac{n_0}{n_d}\right)+\frac{S_V}{k}\right\} \quad (对于电子)$$

$$\alpha = +\left(\frac{k}{e}\right)\left\{\ln\left(\frac{n_0}{n_d}\right)+\frac{S_V}{k}\right\} \quad (对于空穴)$$

一般地,S_V/k 比 $\ln[(n_0/n_d)]$小得多,且因只有温度变化会介入该式的 S_V 项,所以在这一粗略计算中 α 将近似与温度无关。因此,可将这些式子表达成如下形式:

$$\alpha = \pm\left(\frac{k}{e}\right)\left\{\ln\left(\frac{n_0}{n_d}\right)+A\right\}$$

式中 A 是常数,n_0 是正离子位置的数量,n_d 是导致易迁移电子或空穴的缺陷数量。在 Heikes 方程中,A 项被省略了。 **470**

上面估算的位形熵忽略了关于电子自旋的所有问题。由于电子自旋有 2 个方向,自旋简并度为 2,这些情况必须包括在可能的构造中。包含了此项后,这个 Heikes 方程就变成了 Chaikin-Beni 方程:

$$\alpha = -\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left[2\left(\frac{1-c}{c}\right)\right]$$

在更一般的表达中,自旋简并度可用参量 β 来表示,从而得到

$$\alpha = -\left(\frac{k}{e}\right)\ln\left[\beta\left(\frac{1-c}{c}\right)\right]$$

此式有时称作扩展的 Heikes 方程。

如果材料中的正离子可取 2 个价态,例如 Ti^{3+}/Ti^{4+} 或 Co^{3+}/Co^{4+},这种情况在许多过渡金属化合物中都会发生,那么自旋简并度 β 必须考虑这些构型,并可能取大于 2 的值。

注意到上述模型是关于这样一类简单系统的:此时只有一种缺陷和一个类型的易迁移荷电载流子。在半导体中,空穴和电子两者都对导电性有贡献。在该分析适用的材料中,空穴和电子两者都对 Seebeck 系数的值有贡献。当存在等量的易迁移电子和空穴时,Seebeck 系数的值将会为 0(或接近于 0)。运用能带理论推导半导体如 Si 和 Ge 或金属的 Seebeck 系数公式,超出了本书的范围。

S4 Schottky 缺陷和 Frenkel 缺陷

S4.1 通过位形熵获得 Schottky 缺陷平衡浓度

引入 Schottky 缺陷造成晶体的 Gibbs 能变化量 ΔG_S为

$$\Delta G_S = \Delta H_S - T\Delta S_S$$

式中 ΔH_S为晶体的焓的相关变化，ΔS_S为晶体的熵的相关变化。一般地，由 ΔH_S项引起的能量增加会被由 $T\Delta S_S$项引起的能量减少所抵消。

在总体组成为 MX 的晶体中，假定 n_S是温度 T(K)下晶体中 Schottky 缺陷的数量，也就是说，存在 n_S个正离子空位和 n_S个负离子空位，分布在 N 个可能的正离子位置和 N 个可能的负离子位置上。由于在可用的正离子位置和负离子位置上的空位分布而带来的位形熵变化 ΔS_S，可以通过 Boltzmann 方程来确定：

471

$$S = k\ln W$$

式中 S 是系统的熵，W 是系统中 n 个缺陷在 N 个位置上的随机分布方式数，k 是 Boltzmann 常数。其中 W 的值由下式给出：

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

式中符号！表示数的阶乘。晶体中 n_S个正离子空位和 n_S个负离子空位分布在 N 个可用位置上的方式数，对于正离子位置上的空位是

$$w_c = \frac{N!}{(N-n_S)!n_S!}$$

而对于负离子位置上的空位是

$$w_a = \frac{N!}{(N-n_S)!n_S!}$$

当晶体为化学计量 MX 时，还有如下关系：

$$w_c = w_a$$

这些缺陷的分布方式总数 W 为 w_c和 w_a的乘积，因此有

$$W = w_c \cdot w_a = w^2$$

所以，由于引入这些缺陷而导致的位形熵的变化即为

$$\Delta S_S = k\ln(w^2) = 2k\ln w$$

亦即

$$\Delta S_S = 2k\ln\left[\frac{N!}{(N-n_S)!n_S!}\right]$$

这一表达形式可以利用如下近似进行简化：

$$\ln N! \approx N\ln N - N$$

(此称 Stirling 近似，参见第 S4.2 节即可。)代入并作简化处理即得

$$\Delta S_S = 2k\{N\ln N - (N - n_S)\ln(N - n_S) - n_S\ln n_S\}$$

假定熵变化仅由这一贡献所组成。 **472**

涉及的焓变化 ΔH_S则没有明确的计算。假设形成一个缺陷的焓 Δh_S在感兴趣的温区内是常量，则总体的焓变化 ΔH_S即为

$$\Delta H_S = n_S \Delta h_S$$

将 ΔS_S和 ΔH_S的值一并代入 Gibbs 方程，则有

$$\Delta G_S = n_S \Delta h_S - 2kT\{N\ln N - (N - n_S)\ln(N - n_S) - n_S\ln n_S\}$$

在平衡状态下，ΔG 将等于 0，且当

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}n_S}\right)_T = 0$$

即

$$\left(\frac{\mathrm{d}\Delta G}{\mathrm{d}n_S}\right)_T = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_S}\{n_S\Delta h_S - 2kt[N\ln N - (N - n_S)\ln(N - n_S) - n_S\ln n_S]\} = 0$$

时，在 ΔG 对 n_S的曲线上出现最低点(最小值)。

记住($N\ln N$)是一个始终没有变化的常量，因此其微分等于 0，($\ln x$)和($x\ln x$)的微分分别为($1/x$)和($1+\ln x$)，所以对上式进行微分，即有

$$\Delta h_S - 2kT\left\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_S}[N\ln N - (N - n_S)\ln(N - n_S) - n_S\ln n_S]\right\} = 0$$

即

$$\Delta h_S - 2kT\left[\ln(N - n_S) + \frac{N - n_S}{N - n_S} - \ln n_S - \frac{n_S}{n_S}\right] = 0$$

所以，得

$$\Delta h_S = 2kT\ln\left(\frac{N - n_S}{n_S}\right)$$

整理，得

$$n_S = (N - n_S)\mathrm{e}^{-\Delta h_S/2kT}$$

如果还作另外的近似，假设 Schottky 缺陷的数量 n_S比正常条件占据的位置数量 N 少很多时，上述表达可以有进一步的简化。在这种情况下，有

$$n_S \approx N\mathrm{e}^{-\Delta h_S/2kT}$$

S4.2　Stirling 近似 **473**

上面以及第 S3.2 节所述的 Stirling 近似不是十分精确。甚至在 N 值的数量级大到 10^{10} 的情况下，都会有几个百分点的误差。对 Stirling 近似的正确表达形式为

$$\ln N! \approx N\ln N - N + \frac{1}{2}\ln(2\pi N) \tag{S4.1}$$

这甚至在 N 值非常低的情况下都是精确的。

运用 Stirling 近似的正确形式获得缺陷数量与位形熵之间的关系，是令人感兴趣的。单原子晶体中的空位分布最能说明其原理（参见第 2.1 节）。用更精确的式（S4.1）代入，有

$$\Delta S_V = k\Big\{[N\ln N - (N - n_V)\ln(N - n_V) - n_V\ln n_V] - \frac{1}{2}\ln 2\pi N + \frac{1}{2}\ln 2\pi(N - n_V) + \frac{1}{2}\ln 2\pi n_V\Big\}$$

如前进行处理，得

$$\Delta G_V = n_V\Delta h_V - kT\Big\{[N\ln N - (N - n_V)\ln(N - n_V) - n_V\ln n_V] - \frac{1}{2}\ln 2\pi N + \frac{1}{2}\ln 2\pi(N - n_V) + \frac{1}{2}\ln 2\pi n_V\Big\}$$

并设 $(\mathrm{d}\Delta G_V/\mathrm{d}n_V)_T=0$，有

$$\Delta h_V - kT\Big\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n_V}\Big[(N\ln N - (N - n_V)\ln(N - n_V) - n_V\ln n_V) - \frac{1}{2}\ln 2\pi N + \frac{1}{2}\ln 2\pi(N - n_V) + \frac{1}{2}\ln 2\pi n_V\Big]\Big\} = 0$$

微分，得

$$\Delta h_V - kT\Big\{[\ln(N - n_V) - \ln n_V] + \frac{1}{2}[\ln 2\pi(N - n_V) + \ln 2\pi n_V]\Big\} = 0$$

所以，有

$$\Delta h_V = kT\ln\left(\frac{N - n_V}{n_V}\right) + \frac{1}{2}\ln[4\pi^2(N - n_V^2)]$$

假定 $N \gg n_V$，解出上式，得

$$n_V = \mathrm{e}^{-\Delta h_V/kT} N^{1+1/2kT}\,(2\pi)^{1/kT}$$

474

S4.3 通过位形熵获得 Frenkel 缺陷平衡浓度

晶体中 Frenkel 缺陷数量的计算按照类似于上述方式的思路进行。引入 Frenkel 缺陷导致晶体 Gibbs 能的变化量 ΔG_F 为

$$\Delta G_F = \Delta H_F - T\Delta S_F$$

式中 ΔH_F 为晶体的焓的相关变化，ΔS_F 为晶体的熵的相关变化。一般地，由于 ΔH_F 项而引起的能量增加会被由于 $T\Delta S_F$ 项而引起的能量减少所抵消。

在总体组成为 MX 的晶体中，假设 n_F 是晶体在 T(K) 温度的 Frenkel 缺陷数量，即有 n_F 个间隙原子分布在 N_i 个间隙位置上，并有 n_F 个原子空位分布在 N 个可

能的原子位置上。

因为在可用位置上有缺陷的分布而产生的位形熵变化 ΔS_F，可通过 Boltzmann 方程来确定。对于受 Frenkel 缺陷影响的原子排列，在 N 个可用位置上分布 n_F 个空位的方式数为

$$w_v = \frac{N!}{(N-n_F)!n_F!}$$

类似地，在晶体中的 N_i 个可用间隙位置上分布 n_F 个间隙原子的方式数为

$$w_i = \frac{N_i!}{(N_i-n_F)!n_F!}$$

这些缺陷的分布方式总数 W 等于 w_v 和 w_i 的乘积，因此有

$$W = w_v \cdot w_i$$

由于这种分布而导致位形熵 ΔS_F 的变化是

$$\Delta S_F = k\ln W = k\ln(w_v \cdot w_i)$$

所以

$$\Delta S_F = k\left\{\ln\left[\frac{N!}{(N-n_F)!n_F!}\right] + \ln\left[\frac{N_i!}{(N_i-n_F)!n_F!}\right]\right\}$$

这一表达可利用 Stirling 近似来简化： 475

$$\ln N! \approx N\ln N - N$$

$$\ln N_i! \approx N_i\ln N_i - N_i$$

代入并进行简化处理，即得如下繁琐的表达：

$$\Delta S_F = k[N\ln N + N_i\ln N_i - (N-n_F)\ln(N-n_F) - (N_i-n_F)\ln(N_i-n_F) - 2n_F\ln n_F]$$

（注意到，如果 N_i 与 N 相等，则得到关于 Schottky 缺陷的表达。）

涉及的焓变化 ΔH_F 没有明确的计算。假设形成一个缺陷的焓 Δh_F 在所讨论的温区内是常量，则总体的焓变化 ΔH_F 即为

$$\Delta H_F = n_F \Delta h_F$$

将 ΔS_F 和 ΔH_F 的值代入 Gibbs 方程，则有

$$\Delta G_F = n_F\Delta h_F - kT[N\ln N - N_i\ln N_i - (N-n_F)\ln(N-n_F) - (N_i-n_F)\ln(N_i-n_F) - 2n_F\ln n_F]$$

设平衡状态下 $(\mathrm{d}\Delta G_F/\mathrm{d}n_F)_T = 0$ 并微分，记住 $(N\ln N)$ 和 $(N_i\ln N_i)$ 为常量，因此其微分等于 0，且 $(\ln x)$ 的微分是 $(1/x)$，$(x\ln x)$ 的微分是 $(1+\ln x)$，所以有

$$\Delta h_F = kT\ln\left[\frac{(N-n_F)(N_i-n_F)}{n_F^2}\right]$$

亦即

$$n_F^2 = (N-n_F)(N_i-n_F)e^{-\Delta h_F/kT}$$

如果还作另外的近似，假设 Frenkel 缺陷的数量 n_F 比正常位置数量 N 或可用的间隙位置数量 N_i 少很多时，上述表达可进一步简化。此时有

$$n_F \approx (NN_i)^{1/2} e^{-\Delta h_F/2kT}$$

运用 Stirling 近似的正确形式，可以如第 S4.2 节那样得出更为延伸的表达。

476

S5 扩　散

S5.1 扩散方程

测量原子在完整晶体中的扩散可以得到浓度分布(图)。通过解两个扩散方程中的一个，就可从浓度分布(图)得出扩散系数。对于沿着 x 方向的一维扩散，有

$$J = -D\frac{dc}{dx} \tag{S5.1}$$

这就是 Fick 第一扩散定律，还有

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \tag{S5.2}$$

此称为 Fick 第二扩散定律，或者更普遍地叫作扩散方程。

在上述方程中，J 称为扩散物种的通量，其单位是[物质的量(原子数或相当的单位)·(m^{-2}·s^{-1})]；c 是扩散物种在 x(m)位置经时间 t(s)后的浓度，其单位是[物质的量(原子数或相当的单位)·m^{-3}]；D 是扩散系数，单位为(m^2·s^{-1})。

S5.2 非稳态扩散

扩散实验过程中的常态是固体中任意点的浓度随时间而变化。这种状态称为非稳态扩散(non-steady state diffusion)，其扩散系数可以通过解如下扩散方程而知[式(S5.2)]：

$$\frac{dc_x}{dt} = D\left(\frac{d^2c_x}{dx^2}\right)$$

如果扩散系数 D 不依赖于组成和位置，那么可以获得 c 关于 x 的解析解。(符号 D 一般用 D_{self}、D^* 或 D_A^*，取决于实验细节。)

根据扩散偶实验结构(参见图 5.2)，忽略所有的短路扩散，得其解为

$$c_x = \left[\frac{c_0}{2(\pi Dt)^{1/2}}\right]\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

式中 c_0 是表面初始浓度，通常以 mol·m^{-3} 为单位。要得出扩散系数的值，可对该方程两边取对数，即

477

$$\ln c_x = \ln\left[\frac{c_0}{2(\pi Dt)^{1/2}}\right] - \left(\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

该式有如下形式：

$$\ln c_x = 常数 - \left(\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

作出 $\ln c_x$ 对 x^2 的图线，其斜率为[$-1/(4Dt)$]（图 S5.1）。测量该斜率，可得到扩散偶加热温度下示踪原子的扩散系数的值。要得出各个温度下的扩散系数，就需重复进行实验。 478

表 S5.1 总结了一些扩散实验几何形态（图 S5.2）的解。在图 S5.2a～c 中，示踪原子的初始浓度是固定的，扩散进行时剩余的量将随着实验过程的推进而减少。在另外的情况（图 S5.2d 和 e）下，表面的初始浓度在整个实验过程中都保持不变。

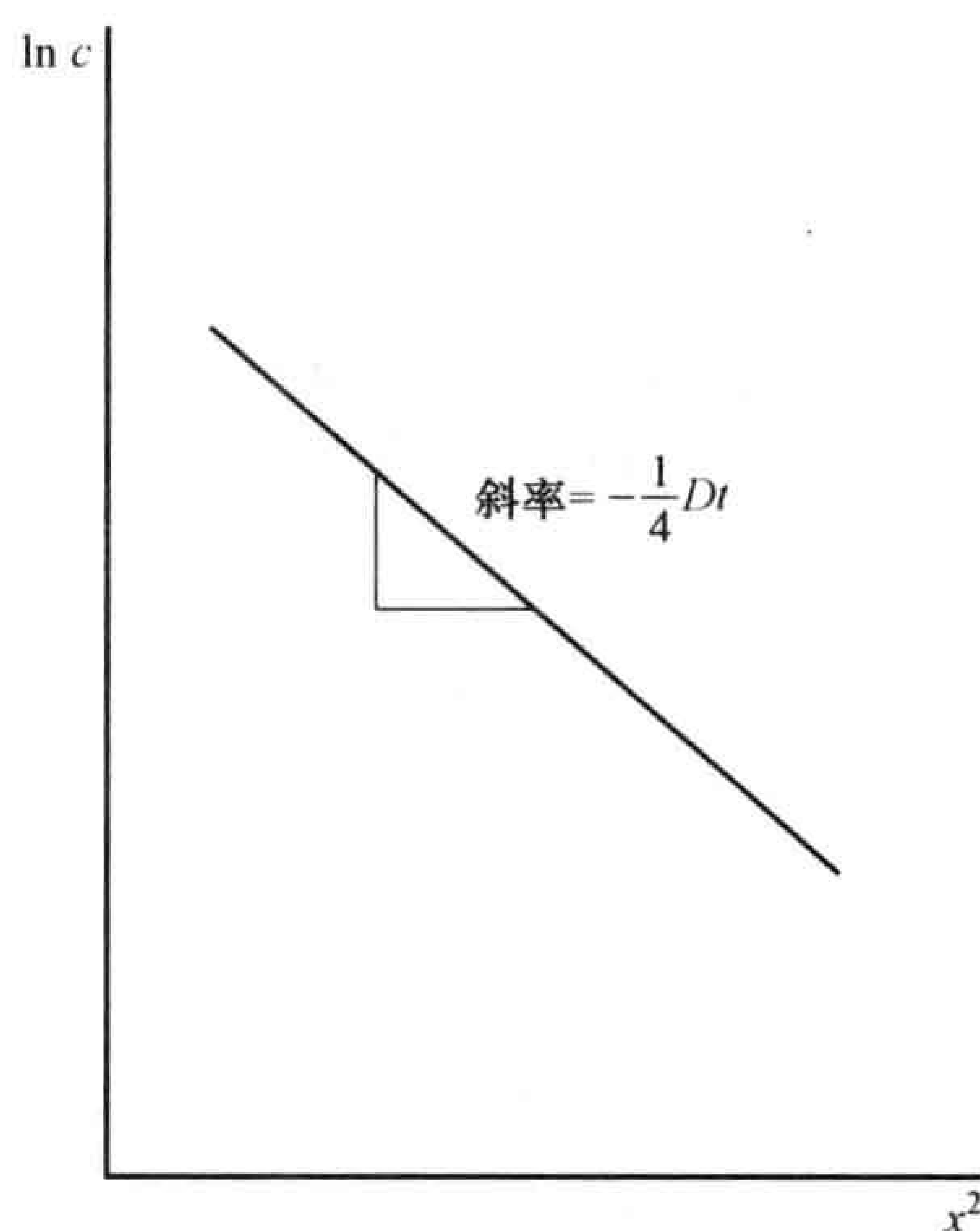


图 S5.1 扩散实验的 $\ln c$ 对 x^2 直线图

通过图线的斜率可以确定扩散系数 D 的值。

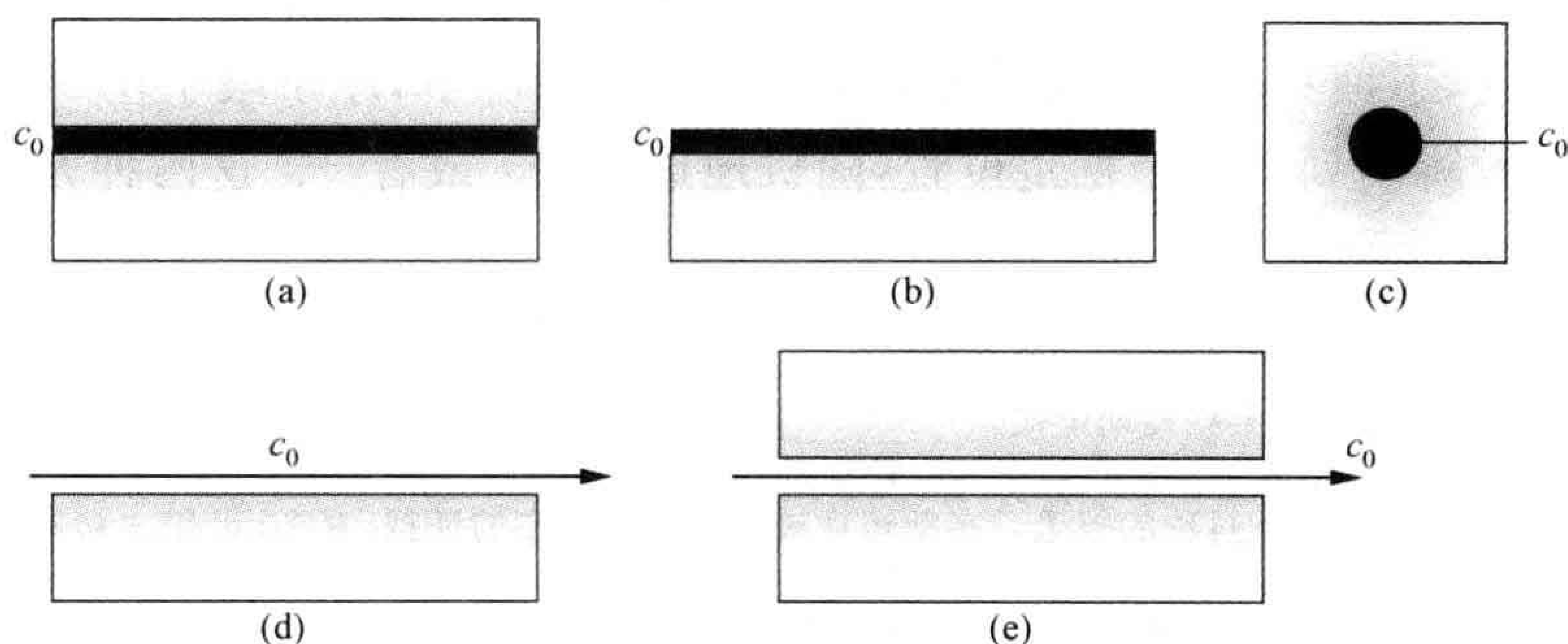


图 S5.2 非稳态扩散的常见几何形态

(a) 薄膜平面夹层结构；(b) 开放的平面薄膜；(c) 小的球形析出相（沉淀相）；(d) 开放的平板；(e) 夹层平板。在(a)～(c)部分，扩散剂的浓度没有补充；在(d)和(e)部分，扩散剂的浓度 c_0 通过气流或液流而保持恒定的值。

表 S5.1 扩散方程的常数 D 解

实验结构	解
初始浓度 c_0 随着时间的推进而降低	
薄膜平面夹层结构	$c_x = [c_0/2(\pi Dt)^{1/2}]\exp[-x^2/4Dt]^a$
开放的平面薄膜	$c_x = [c_0/(\pi Dt)^{1/2}]\exp[-x^2/4Dt]^a$
小的球形析出相(沉淀相)	$c_r = [c_0/8(\pi Dt)^{3/2}]\exp[-r^2/4Dt]^b$
初始浓度 c_0 保持不变	
开放的平板	$(c_x - c_0)/(c_s - c_0) = 1 - \mathrm{erf}[x/2(Dt)^{1/2}]^c$
夹层平板	$(c_x - c_0)/(c_s - c_0) = \frac{1}{2}\{1 - \mathrm{erf}[x/2(Dt)^{1/2}\}$

[a] c_x 是经时间 t 后距原始表面 x 处的扩散物种浓度；D 是扩散系数；c_0 是表面上的初期浓度，通常以 $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ 为单位。

[b] c_r 是随着析出相溶解到周围时，在距析出相的径向距离为 r 处的浓度。

[c] c_s 是扩散物种在表面位置的恒定浓度，c_0 是实验之前就已存在于固体中的扩散物种的均匀浓度，c_x 是经时间 t 后距表面 x 的位置上扩散物种的浓度，D 是扩散物种的(恒定)扩散系数。函数 $\mathrm{erf}[x/2(Dt)^{1/2}]$ 称为误差函数。误差函数与正态分布曲线之下的面积紧密相关，且与之只是比例的不同。该函数可以表达成积分或通过无穷级数

$$\mathrm{erf}(x) = 2/\sqrt{\pi}\left[x - \frac{1}{1!}\frac{x^3}{3} + \frac{1}{2!}\frac{x^5}{5} - \frac{1}{3!}\frac{x^7}{7}\cdots\right]$$

来表示。补偿误差函数 $\mathrm{erfc}(z)$ 则定义为 $1-\mathrm{erf}(z)$。

S5.3 随机行走扩散

最简单的扩散模型之一就是原子的随机移动模型。该模型一般称作随机行走模型(Random walk)①，或者说成醉步蹒跚模型(Drunkard's walk)。随机行走产生的路径完全是由随机跳动所支配的(图 S5.3)。也就是说，每个单一的跳动都是与前面的一步没有关系的，它只受到采取的可供选择的行走步骤的概率所控制。随机行走应用于扩散首先是爱因斯坦(Einstein)描述的布朗运动(Brownian motion)②。模型可用于推导扩散方程，并将扩散系数与原子运动联系在一起。

479

出于方便，下面只考虑一维随机运动。在这种情况下，原子限于在 x 方向上从一个稳定位置跳动到下一个稳定位置，随机地选择 $+x$ 或者 $-x$ 这两种方式③。例

① 随机行走常常称为 Markov 随机行走。Markov 链是一连串的随机事件，其随机事件根据从确定的前一事件演化的事件发生概率来描写。事实上，在 Markov 链中不存在任何前面步骤的记忆。“隐含的”Markov 过程涉及前面步骤的某些短期记忆。

② 布朗运动从表象上看是浸在液体中的微粒运动所采取的随机路径。它最早是 Brown 在 1828 年关于液体中花粉颗粒所做无休止抖动的报道。布朗运动被当作原子存在的证据，在 20 世纪之初原子是否存在仍是一个具有争议的事实。爱因斯坦对布朗运动的分析是统计处理方法，发表于 1905 年。该理论假定粒子的运动是由于液体中的原子产生的随机碰撞，其介于理论和观察之间的观点被当成原子存在的强有力的确定性证据[A. Einstein, *Ann. Physik* (4th Series), **17**, 549—560 (1905)]。对于说英语的人来说，更好的来源是：“Investigation on the Theory of the Brownian Movement.” 这是由 Melthuen 在伦敦于 1926 年发表的 A. D. Couper 对爱因斯坦研究工作的英文翻译，同时 R. Fürth 也作了注释。

③ 这一过程的统计学与投掷硬币的统计学原理相同。其数学问题首先是由 de Moivre 于 1733 年按照可几事件的游戏程序来解决的。该内容用二项式分布进行了正式的阐述。

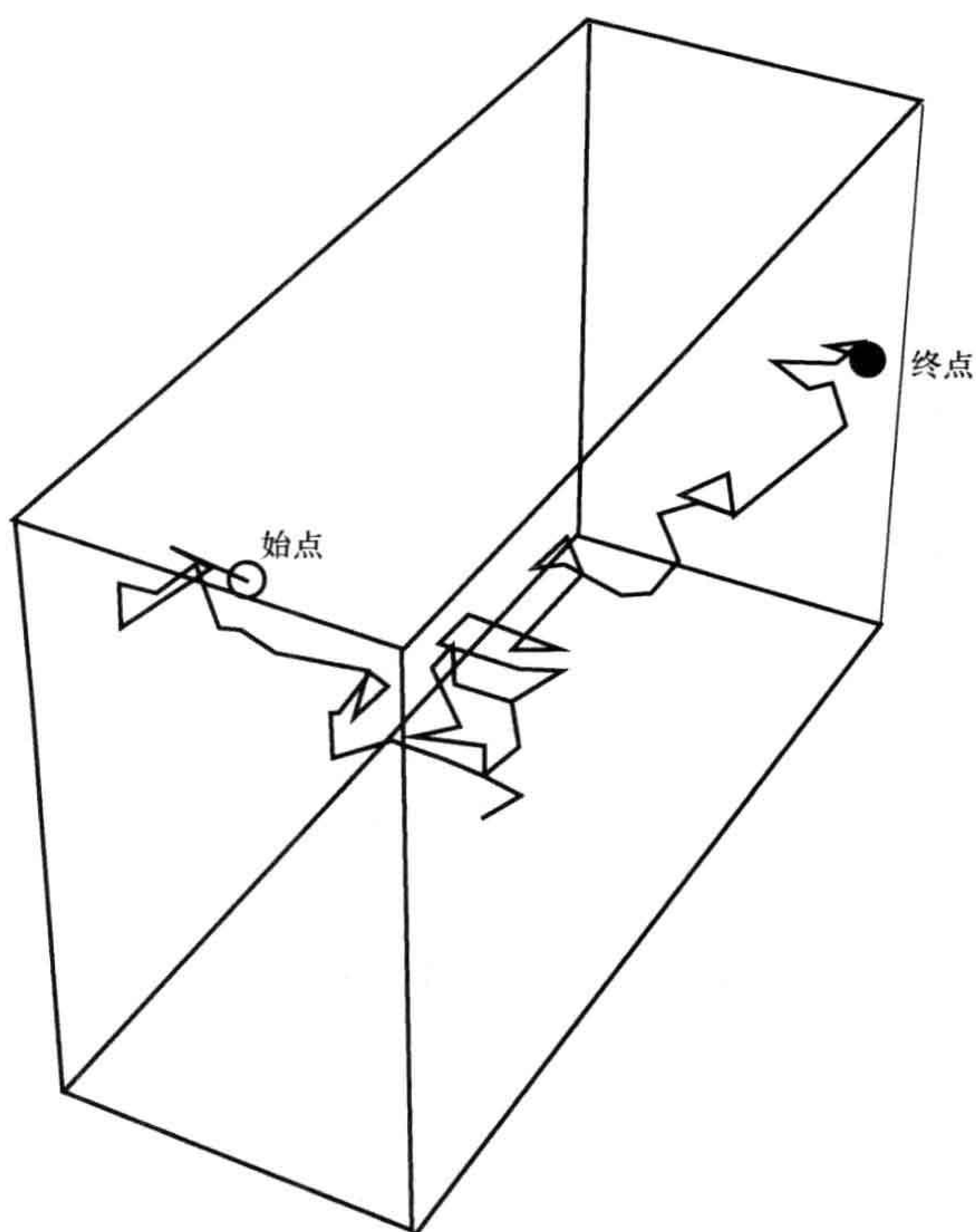


图 S5.3　典型的三维随机行走，根据 Mathematica® 计算重绘
参见第 5 章的扩展阅读，S. Wolfram。

如，构想扩散实验始于处在晶体表面上的 N 个原子的薄层。经时间 t 后，每个原子都将完成 n 步的随机行走，从而形成浓度分布。图 S5.4 示出了 3 个这样的随机行走，每个都是跳动 100 次。在经 n 次的跳动后，扩散原子的总位移(net displacement)将会是各个单次跳动的代数和。若 x_i 是在第 i 次跳动过程中沿 x 轴移动的距离，则经过总数为 n 次的跳动后，移动距离 x 可简单地通过对所有的单次步骤进行加和而得出，即　**480**　**481**

$$x = x_1 + x_2 + x_3 + \cdots = \sum_{i=1}^{n} x_i$$

在位置由单位距离 $\pm a$ 隔开的线性"晶体"中，每一单次跳动的值 x_i 都可以是 $+a$ 或者 $-a$。由于在 $+x$ 和 $-x$ 这两个方向上的跳动都是以相等的概率而发生的，因此在经历 n 次跳动之后，任何一个行走中的总位移都可以是介于 0 到 $\pm na$ 之间的任意值。

注意到在随机行走过程中许多扩散原子将会返回到出发层。经 n 步行走后返回出发点的概率可以容易地计算出来。第一步可以按两种方式中的一种来进行，第二步、第三步、……也都可以如是。这意味着在 n 步行走中有 2^n 种不同的取步方

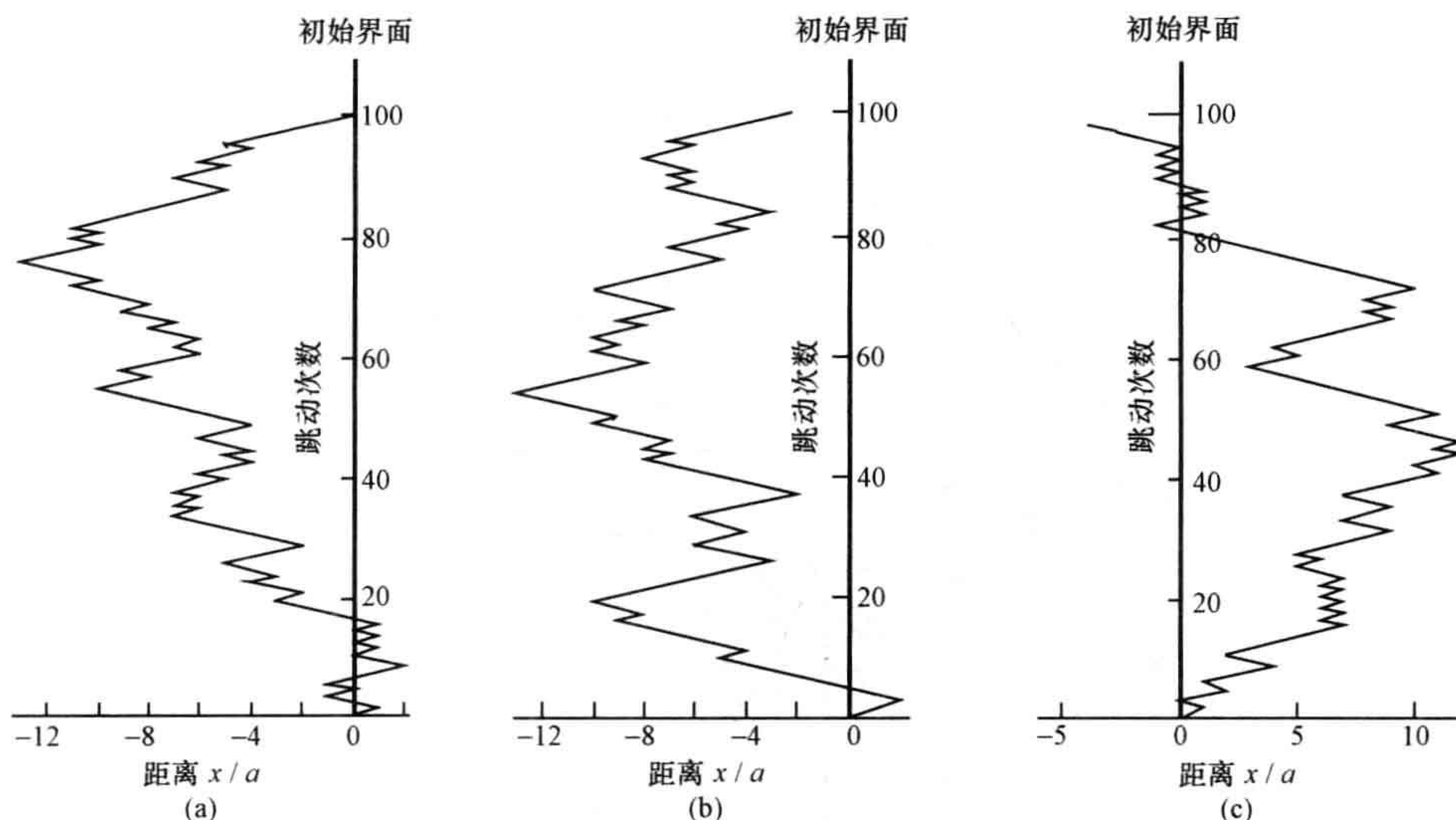


图 S5.4 三个一维随机行走

各个不同的行走(a)～(c)在经历第 N 次跳动后给出的扩散原子位置 x。最后到达的位置上：(a) $x=0$，(b) $x=-2a$，(c) $x=-8a$。

式，这也等于说是对 n 步的行走存在着 2^n 种不同的随机行走可能性。

要返回到出发点，行走必须包含有等量$(n/2)$的$+a$走步和$-a$走步，但可以按照任意次序的走步返回。行走$(n/2)$次$+a$走步和$(n/2)$次$-a$走步的方式数为$N(0)$：

$$N(0) = \frac{n!}{(n/2)!(n/2)!}$$

因而返回出发点的概率 $P(0)$就是等量+向走步和−向走步的行走方式数 $N(0)$除以行走方式总数 2^n，所以有

$$P(0) = \frac{N(0)}{2^n}$$

对于

$$n = 2: \quad P(0) = 0.5$$

$$n = 4: \quad P(0) = 0.375$$

$$n = 10: \quad P(0) = 0.246$$

$$n = 100: \quad P(0) = 0.080$$

令人惊讶的是，在随机行走扩散实验中，尽管在初始层内的原子浓度保持大于晶体内部的浓度，但这并不意味着这些原子没有发生过扩散。它们只不过是行走了与离开初始层最远的那些原子同样多的步数。

为了将扩散原子行走的平均距离和扩散系数联系起来，就需要考虑 N 步行走

发生的结果。一个行走经历的平均距离为

$$x = x_1 + x_2 + x_3 + \cdots$$

当越来越多的行走累加在一起时，$+a$ 走步的数量就会与 $-a$ 走步的数量越来越相等，而行走的平均距离就将接近于 0。如果包含了所有的 2^n 种不同的行走方式，那么计算出的平均值会精确地等于 0(表 S5.2)。 483

表 S5.2 随机行走统计

走步数 n	不同行走方式总数 2^n	行走方式[a]	行走总距离 x[b]	$\sum x$	$\langle x\rangle = \sum x/N$	x^2	$\sum x^2$	$\langle x^2\rangle = \sum x^2/2^n$
2	4	++	2	0	0	4	8	2
		+−	0			0		
		−+	0			0		
		−−	−2			4		
3	8	+++	3	0	0	9	24	3
		++−	1			1		
		+−+	1			1		
		−++	1			1		
		+−−	−1			1		
		−+−	−1			1		
		−−+	−1			1		
		−−−	−3			9		
4	16	++++	4	0	0	16	64	4
		+++−	2			4		
		++−+	2			4		
		+−++	2			4		
		−+++	2			4		
		++−−	0			0		
		+−+−	0			0		
		+−−+	0			0		
		−++−	0			0		
		−−++	0			0		
		−+−+	0			0		
		−−−+	−2			4		
		−−+−	−2			4		
		−+−−	−2			4		
		+−−−	−2			4		
		−−−−	−4			16		

[a] 为简单计，行走用一系列的＋和－表示，分别代表 $+a$ 走步和 $-a$ 走步。

[b] 行走位移仅用走步的数量来表示，实际穿越的距离需以步长 a 倍乘。

为了获悉原子的可能性位移分布，将跳动距离进行平方，计算出越过 n 步的这些平方数的平均值。因此，对一单个的行走有

$$\begin{aligned}x^2 &= (x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n)(x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n) \\ &= (x_1x_1 + x_1x_2 + x_1x_3 + \cdots + x_1x_n) \\ &\quad + (x_2x_1 + x_2x_2 + x_2x_3 + \cdots + x_2x_n) \\ &\quad + \cdots \\ &\quad + (x_nx_1 + x_nx_2 + x_nx_3 + \cdots + x_nx_n)\end{aligned}$$

这可以写成

$$\begin{aligned}x^2 &= \sum_{i=1}^{n} x_i^2 + 2\sum_{i=1}^{n} x_ix_{i+1} + 2\sum_{i=1}^{n} x_ix_{i+2} + \cdots \\ &= \sum_{i=1}^{n} x_i^2 + 2\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n} x_ix_{i+j}\end{aligned}$$

如果以大量的跳动为前提，又知每次跳动既可以是正的，也可以是负的，那么除第一项外的其他所有项都平均为 0。当每次跳跃时，其位移 x_i 可以等于 $+a$ 或 $-a$，因此有

$$\begin{aligned}x^2 &= x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \cdots + x_n^2 \\ &= a^2 + a^2 + a^2 + \cdots + a^2 \\ &= na^2\end{aligned}$$

式中 n 是行走过程中的走步次数。对所有 N 种不同行走方式的 x^2 项加和，并除以行走方式数 N，得出均方位移 $\langle x^2 \rangle$ 为

$$\langle x^2 \rangle = \frac{N(na^2)}{N} = na^2$$

三种简单行走的统计数据罗列于表 S5.2，其中 $n=2$、3 和 4。

若从随机行走开始后经历的时间为 t，每步所需时间为 τ，则跳动次数 n 为

$$n = \frac{t}{\tau}$$

记跳动频率为 $\Gamma = 1/\tau$，即有

$$\langle x^2 \rangle = \Gamma t a^2$$

484

S5.4 浓度分布(图)

扩散的随机行走模型也可用来导出体扩散的钟形浓度分布图。如同前一节中所述，N 个示踪原子的面层为出发点。每个原子都是从界面出发沿着垂直于界面的方向通过 n 步随机行走进行扩散。如所提及(参见第 422 页脚注②)的统计数据已被熟知，并用二项式分布作了描写(图 S5.5a～c)。在 N 为大值的情况

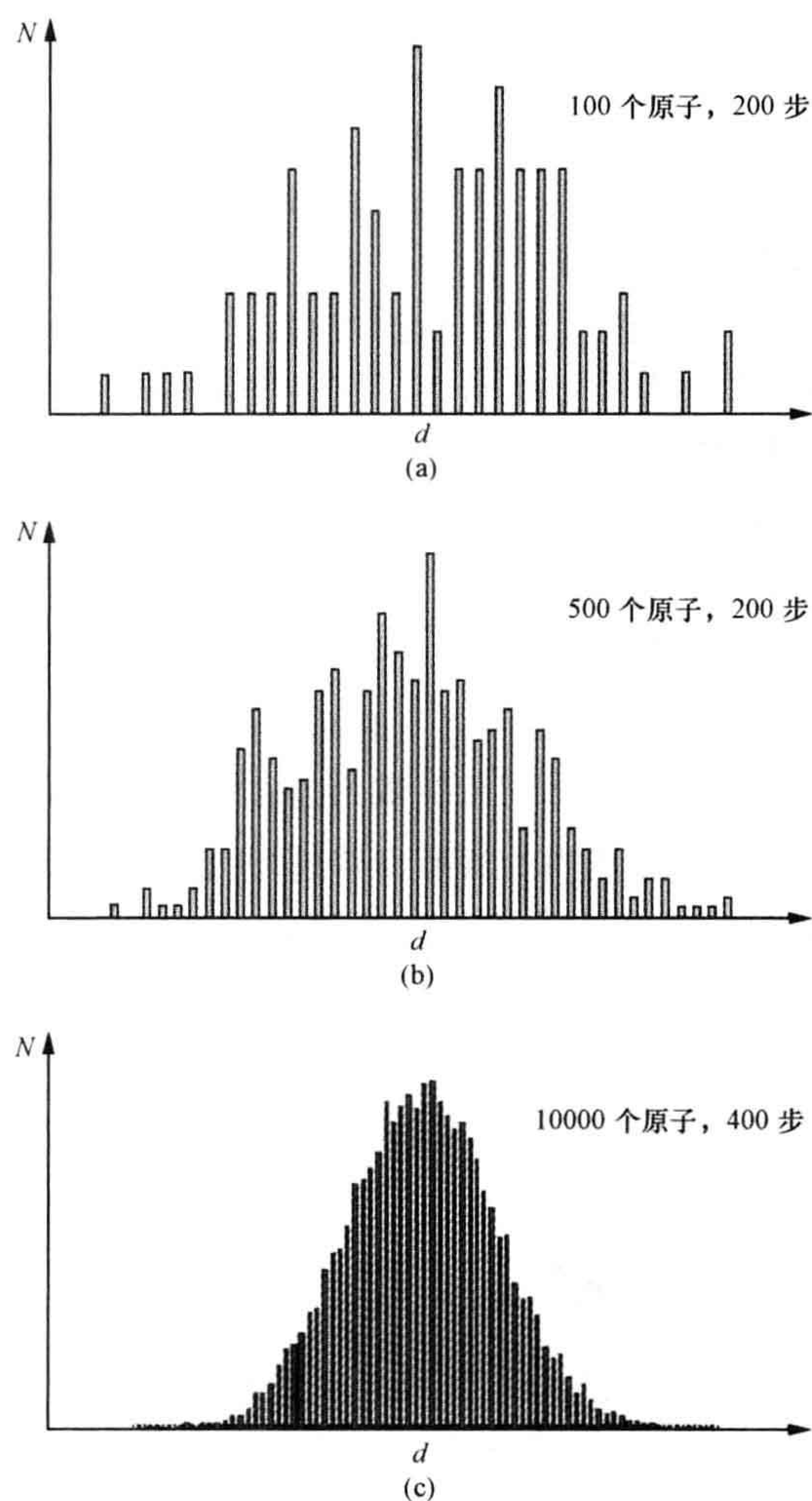


图 S5.5 随机行走统计

各条图线都示出了在随机行走中到达距离 d 的行走原子数量 N：(a) 100 个原子和 200 步；(b) 500 个原子和 200 步；(c) 10000 个原子和 400 步。随着原子数量和行走步数的增加，曲线逐渐近似成为二项式分布。

下，这种离散的分布可以通过连续函数来进行近似，其 Gaussian(高斯)分布曲线[①]的形式为

① Gaussian 分布或正态分布一般写成

$$P(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

式中 μ 是分布的平均值，σ 是分布的标准偏差，整体归一化以使曲线下面的面积等于 1.0。

$$N(x)=\frac{2N}{\sqrt{2\pi n}}\exp\left(\frac{-x^2}{2na^2}\right)$$

式中函数 $N(x)$是到达位置 x 的原子数量,a 是步长,N 是参加随机行走的原子数,n 是每个行走的步数(参见图 5.6a)。Gaussian 分布曲线是在随机过程的统计分析中遇到的重要概率函数,被广泛用于误差估计。因此,当随机行走是重要的扩散过程时,实验测定的浓度分布图就应该是形状与 Gaussian 分布相同的钟形曲线。如同上面所指出的那样,那些在扩散实验之后还位于初始界面的原子仍将经历与那些远离界面的原子同样的随机行走过程。这些是随机行走返回零点的原子。

此时正态分布统计可用来得到关于随机行走扩散统计方面的更多信息。因而发现分布的平均为 0,方差(标准偏差的平方)为 $\sqrt{(na^2)}$,其等于均方位移$\langle x^2\rangle$。所以,分布的标准偏差是均方位移的平方根,即均方根位移(root-mean-square displacement)$\pm\sqrt{\langle x^2\rangle}$。正态分布曲线之下的面积代表了事件发生的概率。在本节所讨论的情况下,任一特定原子出现在扩散出发点和出发点两侧中任意一侧距离$\pm\sqrt{\langle x^2\rangle}$(均方根位移)的区域内的概率都将近似为 68%(参见图 5.6b)。任一特定原子已经扩散到比这一距离更远之处的概率,由曲线下面的总面积减去阴影面积而得出,其近似为 32%。原子已经扩散到远于 $2\sqrt{\langle x^2\rangle}$ 之处的概率,等于曲线下面的总面积减去曲线下面直到 $2\sqrt{\langle x^2\rangle}$ 处的面积。发现其大约等于 5%。某些原子将已到达比这个距离更远的地方,但任何一个特定的原子要进行这样长距离的扩散的概率都是非常小的。

485

S5.5 Fick 扩散定律和扩散方程

Fick(连续体)扩散定律可以和分立的原子随机行走过程联系起来,根据 Fick 定律进行定义的扩散系数可以换算成原子的随机行走位移。再次沿用到最容易处理的情况,即一维随机行走,其中原子局限于沿着$\pm x$ 的方向从一个稳定的位置跳
486
动到下一个稳定的位置。以图 S5.6 作参考,晶体中编号为 1 和 2 的两个毗邻面由原子跳动距离 a 隔开。取面 1 和面 2 内每单位面积的扩散原子数量分别为 N_1 和 N_2。若 Γ_{12}是原子从面 1 迁移到面 2 的频率,即每秒钟原子从面 1 迁移到面 2 的流量,则原子通量 j_{12}为

$$j_{12}=N_1\Gamma_{12}$$

式中 j 的单位是原子数$\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$,Γ_{12}的单位是 s^{-1}。类似地,从面 2 迁移到面 1 的数量 j_{21}为

$$j_{21}=N_2\Gamma_{21}$$

两个面之间净通量(流量)J 即为

$$J=j_{12}-j_{21}=(N_1\Gamma_{12}-N_2\Gamma_{21})$$

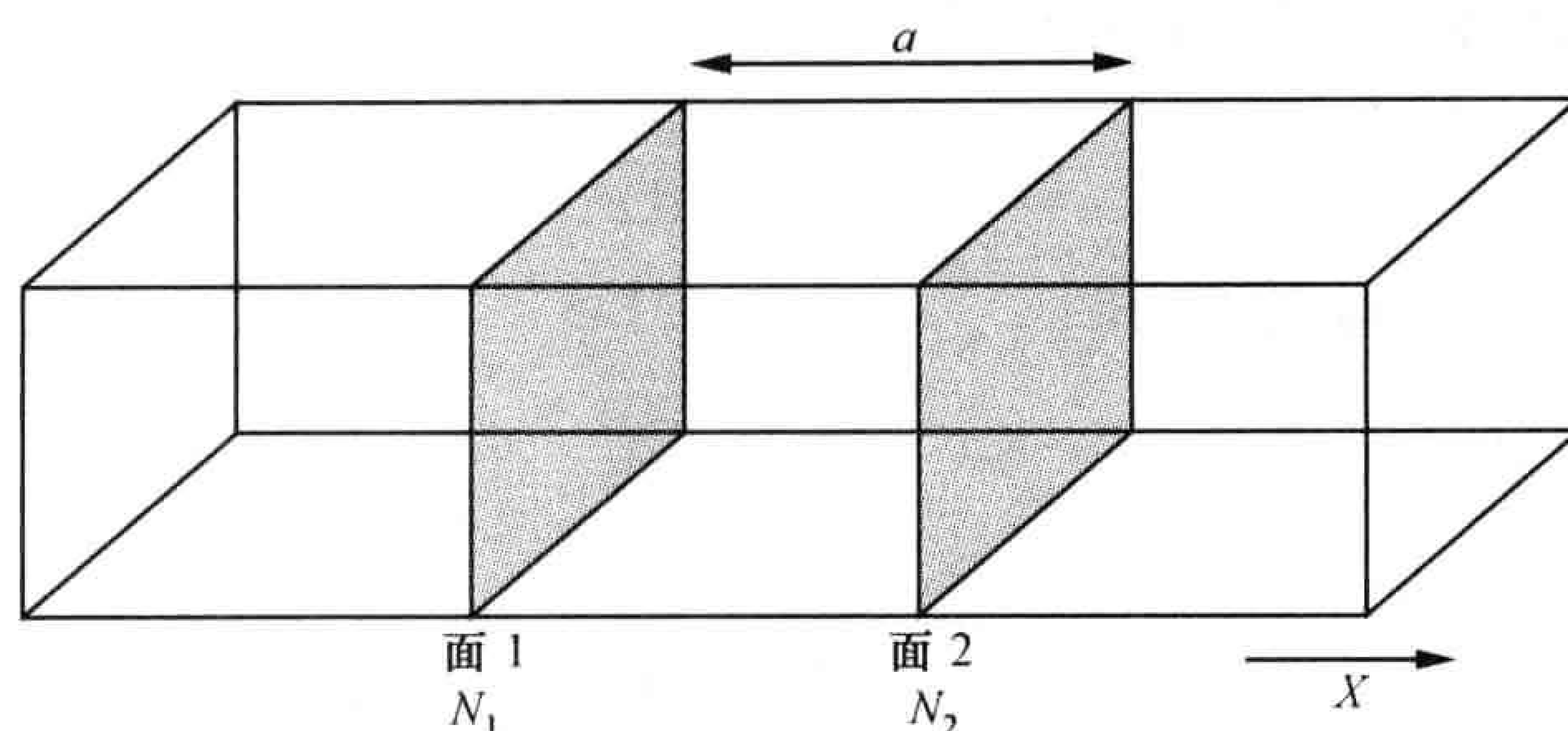


图 S5.6　晶体中由扩散原子跳动距离 a 隔开的两个毗邻面（面 1 和面 2）
在面 1 和面 2 上的扩散原子数量分别为 N_1 和 N_2。

如果过程是随机的，则跳动频率与方向无关，可设 $\Gamma_{12}=\Gamma_{21}$。此外，当考虑大量的跳动时，在两个方向上的跳动数量将会相等，所以

$$\Gamma_{12}=\Gamma_{21}=\frac{1}{2}\Gamma$$

式中 Γ 表示扩散原子的总体跳动频率。因此有

$$J=\frac{1}{2}(N_1-N_2)\Gamma$$

在面 1 上的移动原子数量是每单位面积 N_1 个，所以处于面 1 的每单位体积内原子浓度就是 N_1/a，或者记作 c_1。类似地，在面 2 上的移动原子数量是每单位面积 N_2 个，所以处于面 2 的每单位体积内原子浓度就是 N_2/a，或者记作 c_2。因此

487

$$(N_1-N_2)=a(c_1-c_2)$$

从而有

$$J=\frac{1}{2}a(c_1-c_2)\Gamma$$

浓度梯度 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ 等于面 1 和面 2 之间的浓度变化除以面 1 和面 2 之间的距离，即

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}=\frac{c_1-c_2}{a}$$

式中引入的负号是为指明从面 1 迁移到面 2 有浓度的降低。因此有

$$c_1-c_2=-a\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

所以，

$$J=-\frac{1}{2}\Gamma a^2\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

其中 $(1/2)\Gamma a^2$ 项的单位是 $\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，即扩散系数的单位，记

$$\frac{1}{2}\Gamma a^2=D$$

式中 D 即定义为扩散系数，得出 Fick 第一扩散定律为

$$J = -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

另外，随机行走统计还显示

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}\Gamma a^2$$

所以有

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad 或 \quad D = \langle x^2 \rangle / 2t$$

488 式中 D 是扩散系数，t 是发生扩散的过程时间，$\langle x^2 \rangle$ 是扩散原子的均方位移。这就是 Einstein 扩散方程。

原子从面 1 流入面 1 和面 2 之间的体积中的总流量，是其通量 j_1 乘以面 1 的总面积 A，因而原子在面 1 和面 2 之间的体积中的浓度增加 $\mathrm{d}c(+)$，有

$$\frac{\mathrm{d}c(+)}{\mathrm{d}t} = \frac{j_1 A}{(Aa)} = \frac{j_1}{a}$$

式中 a 是面 1 和面 2 的分隔距离，面 1 和面 2 之间区域的体积为 Aa。类似地，由于原子在面 2 流出该区域而导致的原子浓度减小 $\mathrm{d}c(-)$，则有

$$\frac{\mathrm{d}c(-)}{\mathrm{d}t} = \frac{j_2 A}{(Aa)} = \frac{j_2}{a}$$

因而浓度的净变化 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}t$ 为

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = \left[\frac{\mathrm{d}c(+)}{\mathrm{d}t}\right] - \left[\frac{\mathrm{d}c(-)}{\mathrm{d}t}\right] = \frac{j_1 - j_2}{a} = \frac{J}{a}$$

此时上式中最后一项即是通量梯度，亦即

$$\frac{j_1 - j_2}{a} = \frac{J}{a} = \frac{-\mathrm{d}J}{\mathrm{d}x}$$

所以

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} &= -\frac{\mathrm{d}J}{\mathrm{d}x} \\ &= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(-\frac{1}{2}\Gamma a^2 \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right) \\ &= -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(-D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)\end{aligned}$$

亦即

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = D\frac{\mathrm{d}^2 c}{\mathrm{d}x^2}$$

这就是 Fick 第二扩散定律，即扩散方程。

489

S5.6 渗透深度(透深)

由 Gaussian 分布曲线

$$N(x) = \frac{2N}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(\frac{-x^2}{2na^2}\right)$$

表示的扩散原子分布现在可以通过扩散系数来表达了，因为 na^2 可用 $2Dt$ 来代替。所以有

$$N(x) = \frac{2N}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)$$

获知扩散实验过程原子或离子会扩散到固体内部多远的距离，对实践具有显著的重要性。例如，集成电路所需电性能是通过挑选的掺杂剂精密地扩散到极纯的单晶硅中而产生的，金属机械部件的硬化是通过碳元素或者氮元素自表面向体内扩散而实现的。对意义重大的扩散深度进行近似估计，由渗透深度(penetration depth)或者扩散距离(diffusion length)x_p 给出，它为经时间 t 扩散后示踪原子浓度发生可测知变化之处的深度。Gaussian 函数统计指出，在距离初始界面为 0 到 $\pm\sqrt{\langle x^2\rangle}$ 之间的区域内发现扩散原子的概率为 68%，在距离初始界面 $\pm 2\sqrt{\langle x^2\rangle}$ 之内的区域内发现扩散原子的概率为 95%。利用关系

$$\langle x^2\rangle = na^2 = 2Dt$$

可将渗透深度表达为

$$x_p \approx \sqrt{(2Dt)} \quad 或 \quad x_p \approx 2\sqrt{(2Dt)}$$

根据精度要求选用。

S6 磁 性 能

S6.1 原子的磁性

磁性存在于组成原子的亚原子粒子中。在这些小于原子的粒子中，电子对磁性的贡献最大，我们在这里仅考虑电子的贡献。由于磁偶极子的存在，它可视为与电子相关联的微型棒状磁体，因此每个电子都具有磁矩。

对于原子核外的电子，其磁偶极矩来自两个方面的贡献。在半经典的模型中，一方面的贡献归因于电子的轨道运动，用量子数 l 表示；另一方面的贡献归因于电子的自旋，用量子数 s 表示。单一原子或离子之上的电子轨道运动和自旋运动这两个组成部分是相互联系或相互耦合的，从而产生出原子的总磁偶极矩。原子的总磁偶极矩由下式给出： 490

$$\boldsymbol{m}_{\text{atom}} = g_J \mu_B [J(J+1)]^{1/2} \quad \text{(S6.1)}$$

式中 g_J 为 Landé(朗德)g 因子(又称 Landé 磁因子)，μ_B 为 Bohr 磁子，J 为总量子角动量。

轨道全充满的原子或离子的 J 等于 0，这意味着闭壳原子没有磁矩。只有那

些壳层未完全充满的原子才会表现出磁矩。在 d 壳层未完全充满的过渡金属元素以及 f 壳层未完全充满的镧系元素和锕系元素中,尤其可以发现这些原子。

式(S6.1)适用于镧系元素离子的盐类物质。这些离子具有部分填充的 4f 壳层,其 4f 轨道被充满的 5s、5p 和 6s 等轨道所屏蔽,完全不与周围原子发生任何的相互作用,所以它们表现得就像是孤立存在的离子,但 Eu^{3+} 和 Sm^{3+} 是两个明显的例外。对于过渡金属,特别是 3d 系列的过渡金属,其原子与周围原子的相互作用是相当显著的。由于这一原因,3d 过渡金属离子往往只有对应于电子自旋贡献的磁偶极矩。轨道矩消失。因此,对这种材料的式(S6.1)可以由"纯自旋(spin-only)"公式来代替:

$$\boldsymbol{m} = [n(n+2)]^{1/2}\mu_B$$

式中 n 是每个离子上未成对的 d 电子数量。

S6.2 磁性材料的类型

磁性材料可根据固体中磁偶极子的排列进行分类。有点不够严密地说,这些偶极子可以视为附在不同原子之上的微型棒状磁体。完全没有磁偶极子的材料是抗磁性(diamagnetic)材料。

顺磁体(paramagnetic solids)是那些构成该固体的某些原子、离子或分子拥有永久性磁偶极矩的材料。这些偶极子是相互孤立的。事实上,固体中含有不相互作用的小的原子磁体。在没有磁场的情况下,这些小磁体作任意排列,固体不显示净磁矩。在磁场作用下,作为基本单元的磁偶极子将试图把自身取向到平行于固体中的磁感应方向,这将增强固体中的内部磁场,产生观察到的顺磁效应(paramagnetic effect)(图 S6.1a)。

顺磁体中作为基本单元的偶极子的部分取向被热搅动所抵消,可以预料,高温下固体中的原子随机运动可能会消除由于磁场作用而引起的直线排列。因此,顺磁磁化率会随着温度而变化。Curie 定律给出了其温度依赖关系:

491

$$\chi = C/T$$

式中 χ 是磁化率,T 是热力学温度,C 是 Curie 常数。固体中的 Curie 定律相依性,表明材料中存在着相互孤立的顺磁离子或原子。

相互作用的磁偶极子可以在固体中产生多种不同的磁特性。铁磁材料是固体中磁偶极子在相当大的距离范围内作相互平行排列的那些材料(图 S6.1b)。这种直线排列产生强烈的外部磁场。铁磁性与具有未成对 d 电子的过渡元素以及具有未成对 f 电子的镧系元素和锕系元素都有关联。

高于某一温度,称之为 Curie 温度 T_C,所有铁磁材料都会变成顺磁性材料。当热能大于磁相互作用能并引起偶极子排序紊乱时,就会发生向顺磁态的转变。远

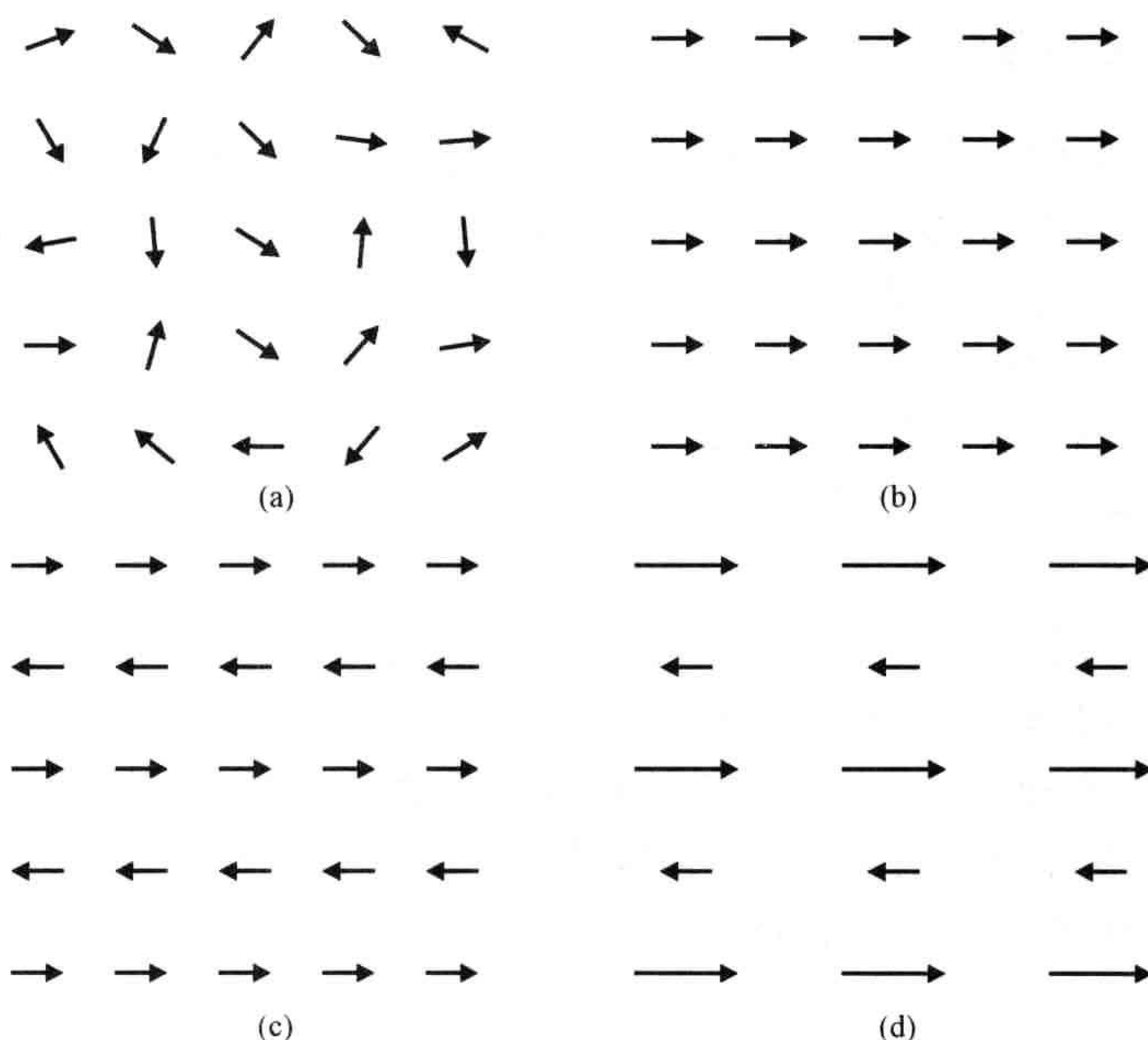


图 S6.1 磁结构

(a) 顺磁体(paramagnetic solid);(b) 铁磁序(ferromagnetic ordering);(c) 反铁磁序(antiferromagnetic ordering);(d) 亚铁磁序(ferrimagnetic ordering)。原子上的磁偶极子用箭头表示。

高于 Curie 温度时,铁磁材料遵从 Curie-Weiss 定律: **492**

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

式中 Curie-Weiss 常数 θ 是正值,具有温度的量度,其值通常接近但又不完全等于 Curie 温度 T_C。转变是可逆的,冷却过程中,当磁偶极子随着温度降低到 Curie 温度以下而形成相互平行的排列时,又会返回到铁磁态。

在某些材料中,作为基本单元的磁偶极子极易以反平行的方式进行排列(图 S6.1c)。这些材料称为反铁磁化合物(antiferromagnetic compounds)。在某一温度以上,称之为 Néel(尼尔)温度 T_N,这种排列发生紊乱,而材料则恢复到顺磁态。冷却试样到 Néel 温度以下,会重新出现反铁磁性排序。

有一类重要的固体,该固体中存在着两种不同的磁偶极子,其中一种的磁矩大于另一种。当这些磁偶极子呈反平行排列时,这类固体表现得颇似铁磁材料(图 S6.1d),称之为亚铁磁材料(ferrimagnetic materials)。亚铁磁固体显示了复杂的温度相关性。这是因为,磁性离子在可用位置上的分布,既容易受到来自温度的影响,又容易受到来自自旋相互作用的影响,其分布对于温度和自旋相互作用这两方面都是敏感的。

S6.3 晶体场分裂

过渡金属离子的特点,是许多离子都具有两种不同的磁态(磁性状态),该特点对于3d系列的过渡金属离子尤其明显。离子的不同磁态被认为是由于两种不同量的未成对电子自旋而引起的,一谓高自旋态(high-spin state),一谓低自旋态(low-spin state)。例如,Fe^{3+}离子为$3d^5$电子结构,该离子有时显示出有5个未成对电子自旋,而有时又显示出只有1个未成对电子自旋。发现电子结构介于$3d^4$和$3d^7$之间的3d离子都具有这种行为特性。这一现象的解释是d电子能级的晶体场分裂。当离子处于八面体包围中,d电子能级分裂成两组,能量较低的一组包含3个能级,标为t_{2g};能量较高的一组包含2个能级,称为e_g(图S6.2)。如果分裂较大,则d电子优先占据较低的t_{2g}群。对于3个以上的d电子,可以发生自旋成对(spin pairing),形成低自旋态。在另一种情况下,即当分裂较小时,电子则占据所有的d轨道,尽可能地避免了轨道的双占据。回避了自旋成对,离子具有高自旋态。上述晶体场的两种情形只出现在离子结构介于d^4和d^7之间的情况下(图S6.3)。

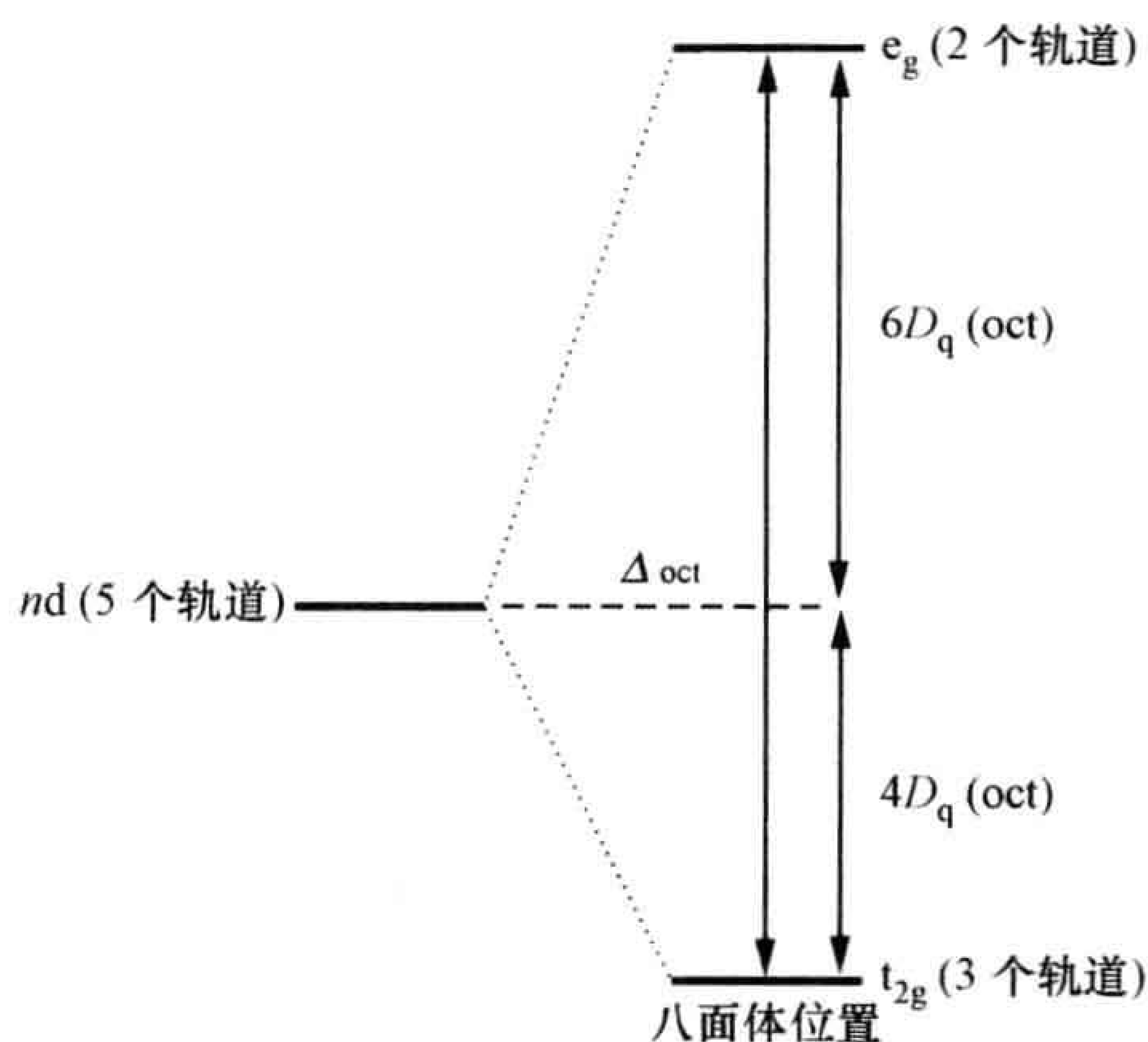


图 S6.2 离子位于八面体对称结构位置时5个d轨道能量的晶体场分裂

分裂的幅度Δ或$10D_q$取决于八面体格位的尺度以及周围离子上的电荷。

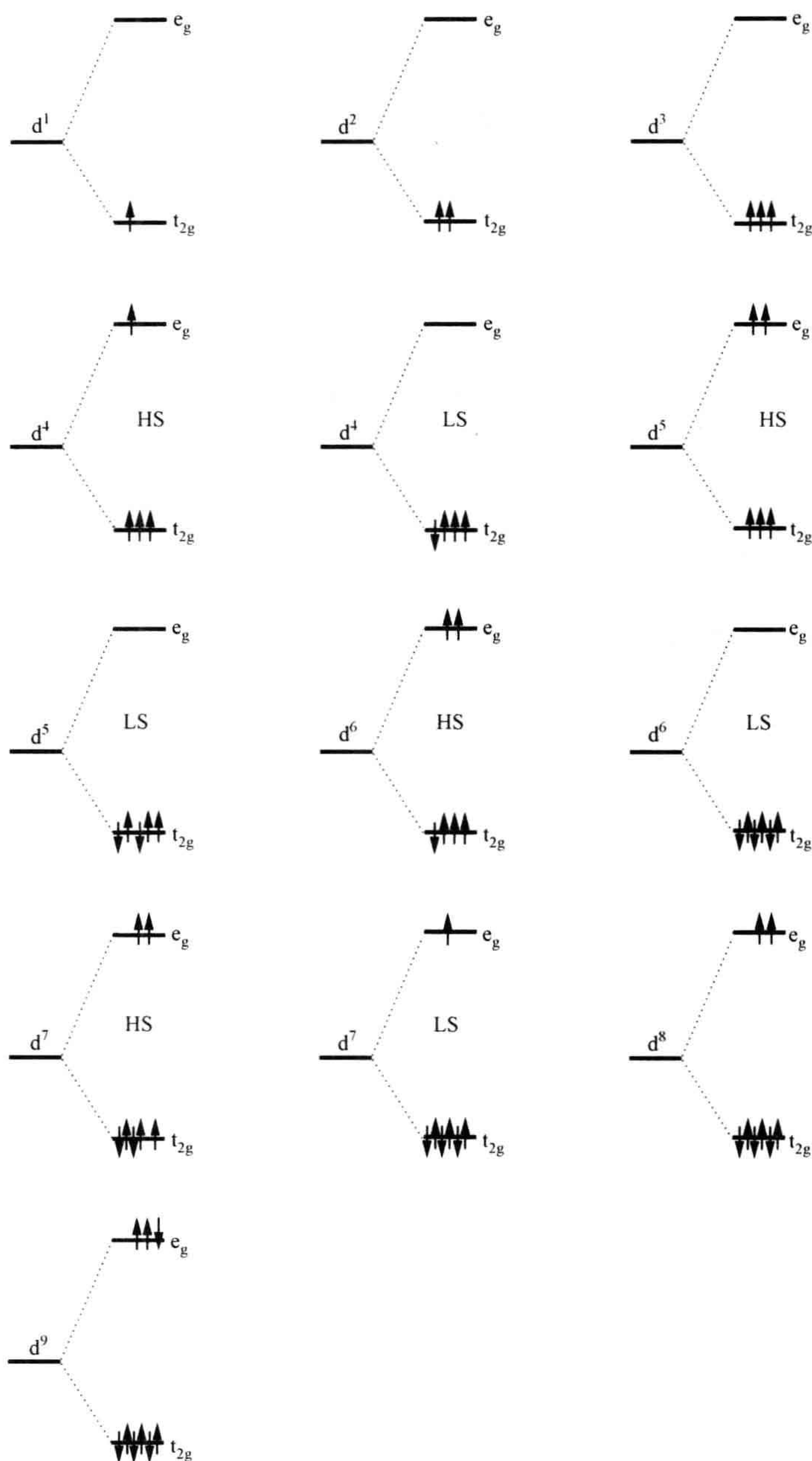


图 S6.3 在八面体晶体场中 d^n 正离子的可能性电子结构

对于 d^4 到 d^7 的离子。有两种可能的结构。当晶体场分裂较小时，电子相互回避而形成高自旋(HS)结构；当晶体场分裂较大时，电子相互成对而形成低自旋(LS)结构。

问题和练习答案

第 1 章

快速测验

1.（b） **2.**（a） **3.**（b） **4.**（c） **5.**（a） **6.**（c） **7.**（a） **8.**（b） **9.**（b） **10.**（a）

计算和问题

1.（a）$4.21\times10^{20}\ cm^{-3}$；（b）$MgGa_{1.75}Mn_{0.25}O_4$

2.（a）最可能的是 V_{Zr}，$Zr_{0.796}S$；（b）$Ca_{0.1}Zr_{0.9}O_{1.9}$

3.（a）空穴；（b）浓度，0.00095；化学式，$LaCoO_{3.00095}$

4. $182.7\ \mu V\cdot K^{-1}$

5. 代表性的点是：$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$，$\alpha=189\ \mu V\cdot K^{-1}$；$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$，$\alpha=119\ \mu V\cdot K^{-1}$

6. 3.26

7.（a）$Li_2O(MgO) \longrightarrow 2Li'_{Mg}+O_O+V_O^{2\cdot}$

（b）$PrO_2\text{-}(1/2)O_2 \longrightarrow V_O^{2\cdot}+2e'$

（c）$Ga_2O_3(TiO_2) \longrightarrow 2Ga'_{Ti}+3O_O+V_O^{2\cdot}$

（d）$2CaO(La_2O_3) \longrightarrow 2Ca'_{La}+2O_O+V_O^{2\cdot}$

或 $2CaO(LaCoO_3) \longrightarrow 2Ca'_{La}+2Co_{Co}+5O_O+V_O^{2\cdot}$

（e）$V_2O_3(Al_2O_3) \longrightarrow 2V_{Al}+3O_O$

或 $V_2O_3(MgAl_2O_4) \longrightarrow Mg_{Mg}+2V_{Al}+4O_O$

8.（a）$\alpha=+(k/e)\ln[(1-2x)/x]$；（b）空穴；（c）$0.0884\ mV\cdot K^{-1}$

9. $M_2^+O(MgO) \longrightarrow 2M'_{Mg}+O_O+V_O^{2\cdot}$

$MO(MgO) \longrightarrow M_{Mg}+O_O$

$M_2O_3(MgO) \longrightarrow 2M^{\cdot}_{Mg}+V_{Mg}^{2'}+3O_O$

$MO_2(MgO) \longrightarrow M^{2\cdot}_{Mg}+V_{Mg}^{2'}+2O_O$

$M_2O_5(MgO) \longrightarrow 2M^{3\cdot}_{Mg}+3V_{Mg}^{2'}+5O_O$

10.（a）$3565\ kg\cdot m^{-3}$；（b）$4502\ kg\cdot m^{-3}$；（c）$3840\ kg\cdot m^{-3}$；对 Vegard 定律呈正偏差

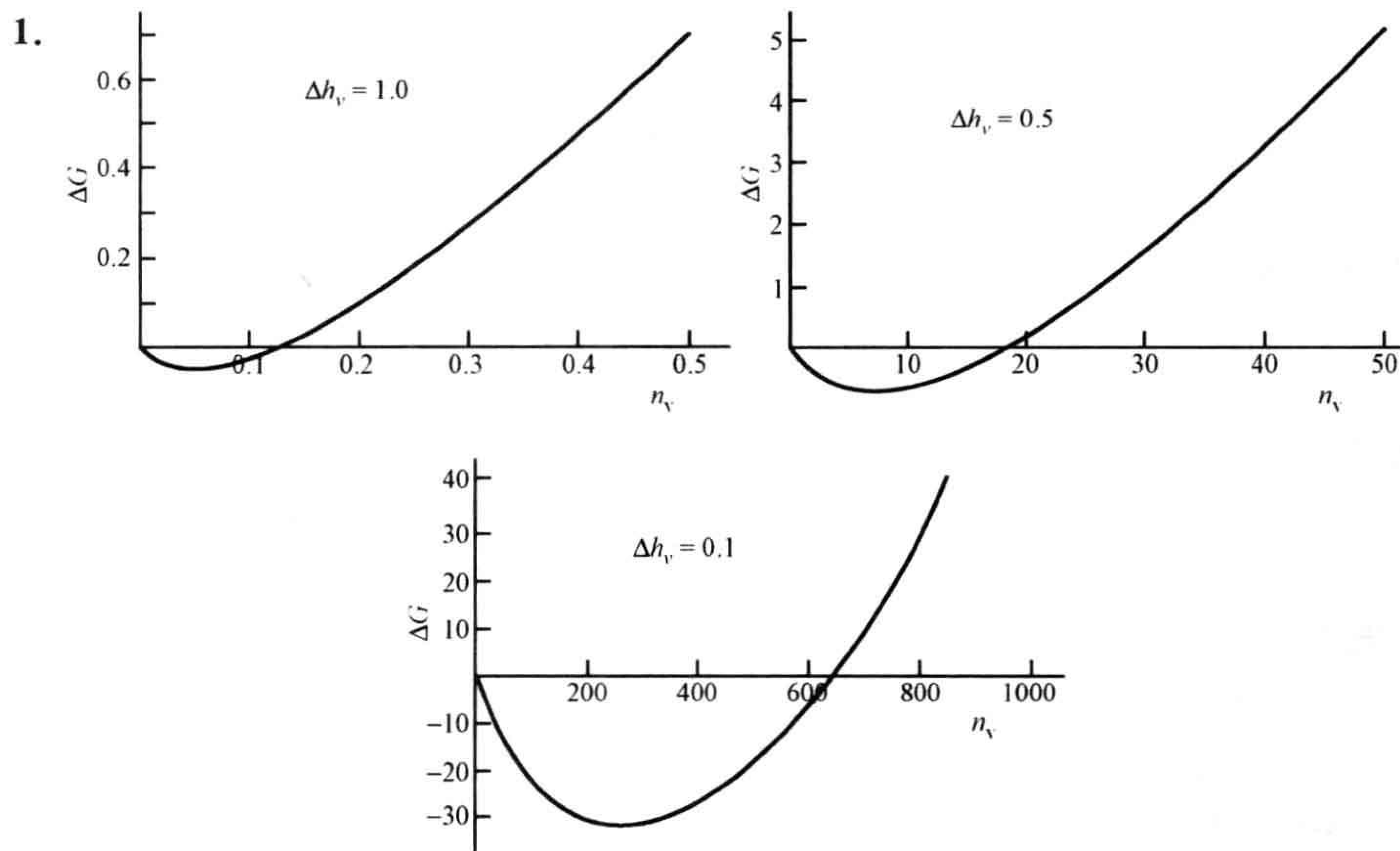
第 2 章

快速测验

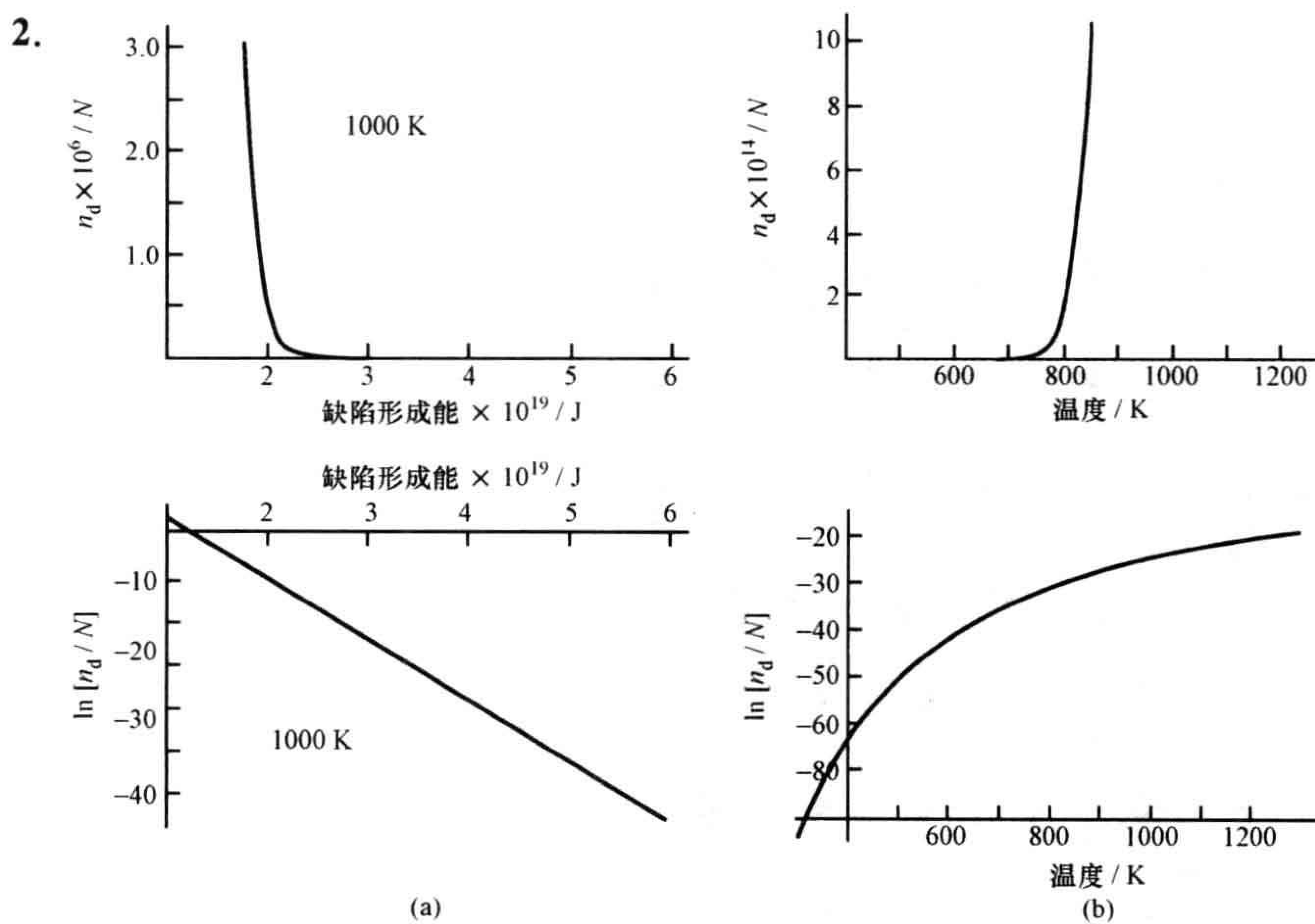
1.（b）　**2.**（a）　**3.**（b）　**4.**（c）　**5.**（c）　**6.**（a）　**7.**（a）　**8.**（b）　**9.**（a）　**10.**（c）

计算和问题

1.



2.



(a)　(b)

3. (a) 3.2×10^{-5}；(b) $1.88\times10^{24}\ \mathrm{m}^{-3}$；(c) $1.88\times10^{24}\ \mathrm{m}^{-3}$

4. $n_S\approx N\exp(-\Delta H_S/3RT)$

5. (a) 负离子 Frenkel 缺陷：$V_F^{\cdot}+F_i'$；正离子 Frenkel 缺陷：$V_{Pb}^{2'}+Pb_i^{2\cdot}$；Schottky 缺陷：$V_{Pb}^{2'}+2F_i'$

(b) aF∶S∶cF≈1∶2.6×10^{-6}∶1.3×10^{-17}

6. (a) 3.7×10^{-19} J=2.3 eV；(b) $1.95\times10^{22}\ \mathrm{m}^{-3}$

7. $1.04\times10^{-25}\ \mathrm{m}^{-3}$(间隙 F^- 离子和 F^- 离子空位的数量均为此值)

8. $E=(2/4\pi\varepsilon_0)\{[q_1q_2/(r_1-r_2)]+[q_1q_3/(r_1-r_3)]+[q_2q_3/(r_2-r_3)]\}$

9. (a) $4.78\times10^{24}\ \mathrm{m}^{-3}$；(b) $9.56\times10^{24}\ \mathrm{m}^{-3}$；$6.99\times10^{17}\ \mathrm{g}^{-1}$

10. (a) 7.90×10^{-15}；(b) $2.61\times10^{14}\ \mathrm{m}^{-3}$

11. 200 kJ·mol^{-1}

第 3 章

快速测验

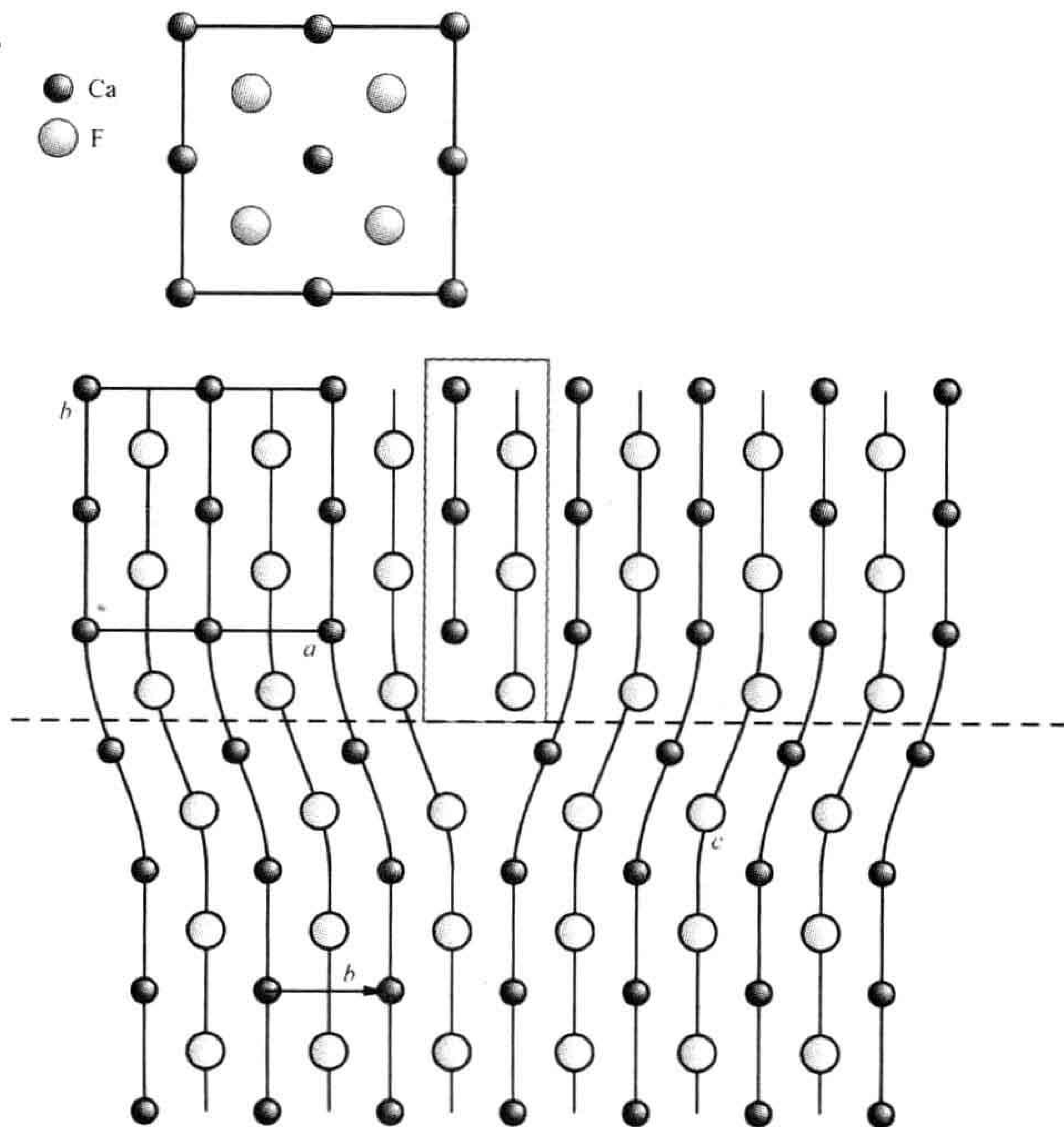
1. (b) **2.** (c) **3.** (a) **4.** (b) **5.** (a) **6.** (b) **7.** (b) **8.** (a) **9.** (c) **10.** (c)

计算和问题

1. (a) 0.255 nm；(b) 0.147 nm

2. (a) $\boldsymbol{a}/2[110]$；(b) [111]

3.



4. $\boldsymbol{b}=[010]$；$\boldsymbol{b}_1=\frac{1}{3}[100]$；$\boldsymbol{b}_2=\frac{1}{3}[010]$；$\boldsymbol{b}_3=\frac{1}{3}[110]$；$\boldsymbol{b}_4=\frac{1}{3}[010]$

5. $\boldsymbol{b}=[110]$；$\boldsymbol{b}_1=\frac{1}{3}[120]$；$\boldsymbol{b}_2=\frac{1}{3}[210]$

6. 0.49 nm

7. (a) 反相畴界；(b) 孪晶；(c) 孪晶；(d) 无界面；(e) 反相畴界；(f) 孪晶

8. (100),Ca；(200),Ca；(400),F；(110),CaF；(220),CaF

9. (a) VO_2 O_3 VO_2 O_3 VO_2 O_3 $\mathbf{VO_2}$ O_3 VO_2 O_3 VO_2 O_3 VO_2(孪晶界粗体)；(b) 无组成变化

10. (a) $Y_2O_3(BaO) \longrightarrow 2Y_{Ba}^{\cdot}+2O_O+O_i^{2\prime}$

$[Y_2O_3(TiO_2) \longrightarrow 2Ti_{Ti4}^{\prime}+3O_O+V_O^{2\cdot}]$

两式相加，即 $Y_2O_3(BaTiO_3) \longrightarrow 2Y_{Ba}^{\cdot}+2Ti_{Ti4}^{\prime}+6O_O$

(b) $Nb_2O_5(TiO_2) \longrightarrow 2Nb_{Ti4}^{\cdot}+4O_O+O_i^{2\prime}$

$[Ti_2O_3(TiO_2) \longrightarrow 2Ti_{Ti4}^{\prime}+3O_O+V_O^{2\cdot}]$

两式相加，即 $Nb_2O_5(TiO_2) \longrightarrow 2Nb_{Ti4}^{\cdot}+2Ti_{Ti4}^{\prime}+8O_O$

第 4 章

快速测验

1. (b) **2.** (c) **3.** (b) **4.** (a) **5.** (a) **6.** (c) **7.** (c) **8.** (b) **9.** (a) **10.** (b)

计算和问题

1. $V_{Ti}^{4\prime}+V_O^{2\cdot}$；$Lu_{Ti}^{\prime}+V_O^{2\cdot}$；$Lu_{Ti}^{\prime}$，$Ti_i^{4\cdot}$

2. (a) $0.4\ CaTiO_3+0.6\ La_{2/3}TiO_3$；

(b) $0.5\ CaTiO_3+0.5\ La_{2/3}TiO_3$；

(c) $1339.7\ kg \cdot m^{-3}$

3. (a) $Mg_{0.3}Al_{1.4}O_{2.4}$，$Mg_{0.5}Al_{2.333}O_4$，$Mg_{0.429}Al_2O_{3.43}$

(b) $4\ Al_2O_3(MgAl_2O_4) \longrightarrow V_{Mg}^{2\prime}+2\ Al_{Mg}^{\cdot}+6\ Al_{Al}+12O_O$

(c) $Al_2O_3(MgAl_2O_4) \longrightarrow V_{Mg}^{2\prime}+2\ Al_{Al}+3O_O+V_O^{2\cdot}$

4. (a) $BaTi_2Al_2O_8$；(b) $Ba_{0.9}Cs_{0.1}Ti_{2.2}Al_{1.8}O_8$；(c) $Ba_{0.65}Sr_{0.35}Ti_2Al_2O_8$；(d) $Ba_{0.83}La_{0.17}Ti_{1.83}Al_{2.17}O_8$

5. $Bi_8Pb_{4n}S_{4n+12}$ 或 $(Bi_2S_3)_4(PbS)_N$，$N=4n$

6. (a) $(Ca,Na)_5Nb_5O_{17}$；(b) $(Ca,Na)_{13}Nb_{13}O_{45}$；(c) $(Ca,Na)_{14}Nb_{14}O_{48}$；(d) $(Ca,Na)_{11}Nb_{11}O_{37}$

7. (a) $Sr_{1.1}TiS_3$；3.0 nm；(c) 3024 nm

8. (a) $Ca_{0.847}U_{0.153}F_{2.306}(MF_{2.306})$；(b) $Ca_{0.644}U_{0.116}F_2(M_{0.76}F_2)$

9. (a) $Na_{2.2}Al_{11}O_{17.6}$，Na 和 O 间隙；(b) $Na_{2.125}Al_{10.625}O_{17}$，Na 间隙和 Al 空位

10. (a) $Ti_{2.57}N$，Ti 间隙；(b) $TiN_{0.36}$，N 空位；(c) ρ(空位)/ρ(完美) = p；(d) $Ti_{0.95}N_{0.95}$

第 5 章

快速测验

1. (b) **2.** (a) **3.** (b) **4.** (c) **5.** (a) **6.** (a) **7.** (c) **8.** (c) **9.** (b) **10.** (c)

计算和问题

1. $3.6\times10^{-14}\ m^2\cdot s^{-1}$

2. (a) $386.4a^2\ s^{-1}$；(b) $3.48\times10^{-17}\ m^2\cdot s^{-1}$

3. $232\ kJ\cdot mol^{-1}=2.41\ eV$

4. $87.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

5. $99.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

6. 322 ℃

7. $D=\gamma a^2\nu\exp(-\Delta H_i/RT)\exp(-\Delta H_m/RT)$

8. $1.854\times10^{-17}\ m^2\cdot s^{-1}$

9. 钟形曲线，代表性点：$x=0, c_x=1.66\times10^7$；$x=2.0\times10^{-7}\ m, c_x=1.17\times10^7$；$x=4.0\times10^{-7}\ m, c_x=4.35\times10^6$

10. 几乎线性，代表性点：$A_r(0)=10000$；$x=2.3\times10^{-4}\ m, A_r=7\times10^3$；$x=5.6\times10^{-4}\ m, A_r=4.6\times10^3$

11. 钟形曲线，代表性点：$x=0, c_x=7.0\times10^5$；$x=2.0\times10^{-4}\ m, c_x=5.84\times10^5$；$x=4.8\times10^{-4}\ m$，$c_x=2.72\times10^5$

12. 几乎线性，代表性点：$A_r(0)=100$；$x=1.95\times10^{-6}\ m, A_r=80$；$x=6.0\times10^{-6}\ m$，$A_r=42.6$

第 6 章

快速测验

1. (c) **2.** (a) **3.** (b) **4.** (b) **5.** (a) **6.** (c) **7.** (c) **8.** (b) **9.** (a) **10.** (b)

计算和问题

1. $181\ kJ\cdot mol^{-1}=1.88\ eV$

2. (a) $52.1\ kJ\cdot mol^{-1}=0.54\ eV$；(b) $15.4\ kJ\cdot mol^{-1}=0.16\ eV$

3. (a) $Nb_2O_5(EuNbO_4)\longrightarrow 2V_{Eu}^{3'}+2\ Nb_{Nb}+5O_O+3V_O^{2\cdot}$；(b) $V_O^{2\cdot}$ 的增加导致

了 O^{2-} 离子电导率的增加；(c) 72.6 kJ·mol^{-1}

4. (a) 87.9 kJ·mol^{-1}；(b) 1.63×10^{-13} m^2·s^{-1}；(c) 0.20

5. 这是因为电中性，$1\ Na^+ = \frac{1}{2}M^{2+} = \frac{1}{3}M^{3+}$。如果加入量增多，要么在过渡层有更多的 $O_i^{2'}$，要么在尖晶石块中有更多的 $V_{Al}^{3'}$。尖晶石块中不可能存在间隙 O。

6. 3.66 V

7. (a) +414 mV；0.0954 atm

8. (a) Pt，p'_{O_2}，$BaTiO_3 \| ZrO_2 \| p''_{O_2}$，Pt；(b) $BaTiO_{2.99997}$

9. (a) 400 ℃：R(体积)5 kΩ，R(晶界)29 kΩ；500 ℃：R(体积)2 kΩ，R(晶界)16 kΩ；600 ℃：R(体积)1 kΩ，R(晶界)9 kΩ；(b) 46 kJ·mol^{-1}；(c) 35 kJ·mol^{-1}

10. (a) 2.53×10^{-12} m^2·s^{-1}；(b) ≈1

11. (a) 6.20×10^{-4} S·m^{-1}；(b) 值很相近，因此扩散和传导可能以相同的机制产生。

第 7 章

快速测验

1. (b) **2.** (b) **3.** (c) **4.** (a) **5.** (a) **6.** (b) **7.** (c) **8.** (a) **9.** (c) **10.** (a)

计算和问题

1. (a) $\frac{x}{2}O_2(CoO) \longrightarrow xO_O + xV_{Co}^{2'} + 2x\,Co_{Co}^{\cdot}$

或 $\frac{x}{2}O_2(CoO) \longrightarrow xO_O + xV_{Co}^{2'} + 2xh^{\cdot}$；

(b) 0.002/0.999

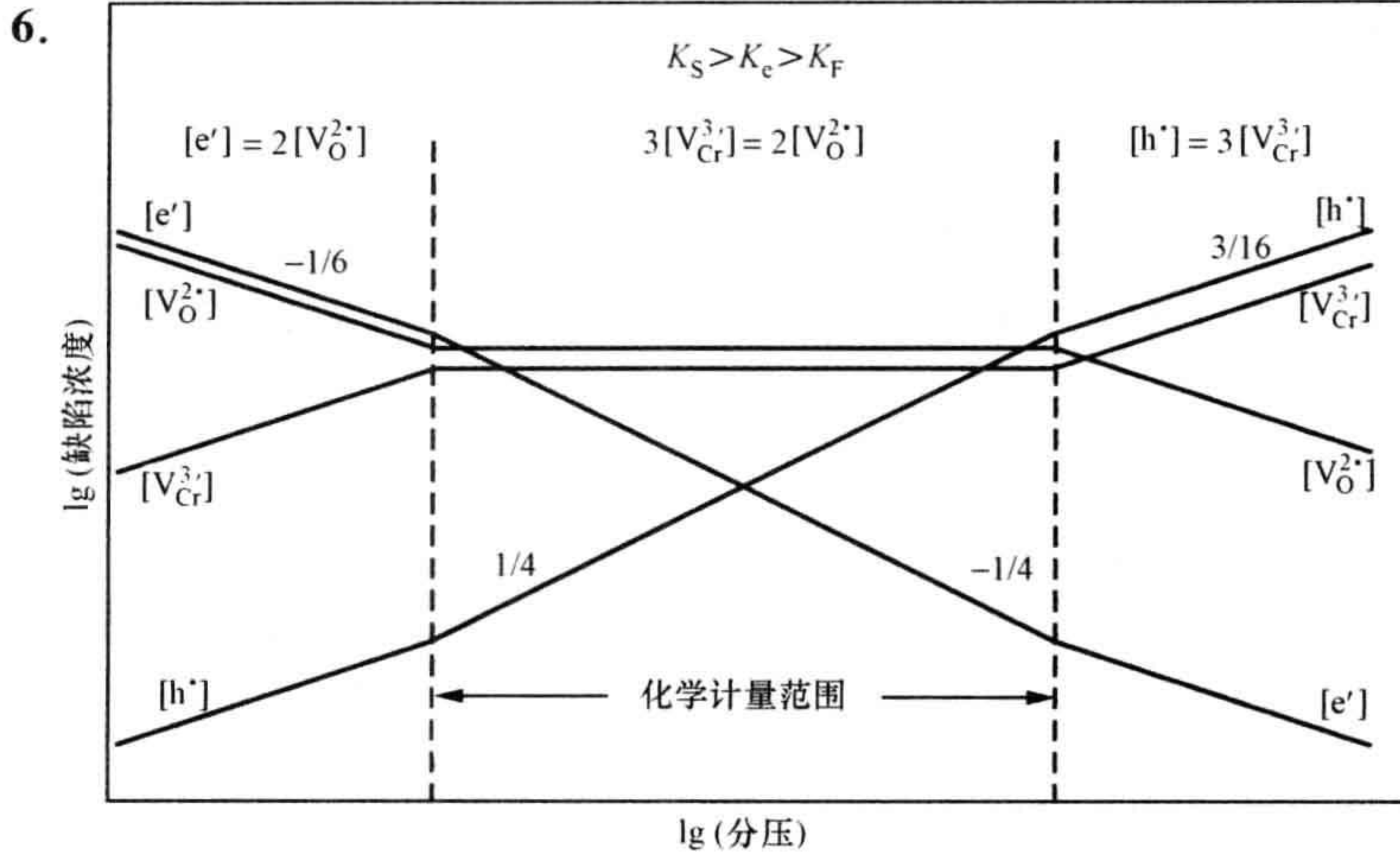
2. A 氧化物+B 氧化物+B 金属

3. $\lg\sigma$ 与 $\lg p_{O_2}$ 的关系曲线的斜率为$\frac{1}{5.2}$。$Co_{1-x}O$ 中 Co^{3+} 对应斜率为$\frac{1}{6}$，Co^{4+} 对应斜率为$\frac{1}{4}$，因此，几乎所有的缺陷均是 Co^{3+}，但是也有少数 Co^{4+} 存在。

4. $\lg\sigma$ 与 $\lg p_{O_2}$ 的关系曲线的斜率为$\frac{1}{6}$，对应于 $Ni_{1-x}O$ 中的 Ni^{3+}。

5. 双电荷缺陷。

6.



7. 在高压下，$\sigma \propto [h^\cdot] \propto p_{O_2}^{1/4}$；在低压下，$\sigma \propto [e'] \propto p_{O_2}^{-1/4}$

8. $[e']$：$2K_o p[e']^4 + K_e^2 p^{1/2}[e']^3 - 2K_r K_e^2 - K_e^2 p^{1/2}[e'] = 0$

$[e']$：$2\times10^{56} p[e']^4 + 1\times10^{80} p^{1/2}[e']^3 - 2\times10^{136} - 1\times10^{120} p^{1/2}[e'] = 0$

$[V_M^{2\prime}]$：$2K_S^{1/2} p^{1/4}[V_M^{2\prime}]^2 + K_r^{1/2}[V_M^{2\prime}]^{3/2} - 2K_S^{3/2} p^{1/4} - K_o^{1/2} K_S^{1/2} p^{1/2}[V_M^{2\prime}]^{1/2} = 0$

$[V_M^{2\prime}]$：$2\times10^{16} p^{1/4}[V_M^{2\prime}]^2 + 1\times10^{28}[V_M^{2\prime}]^{3/2} - 2\times10^{48} p^{1/4} - 1\times10^{44} p^{1/2}[V_M^{2\prime}]^{1/2} = 0$

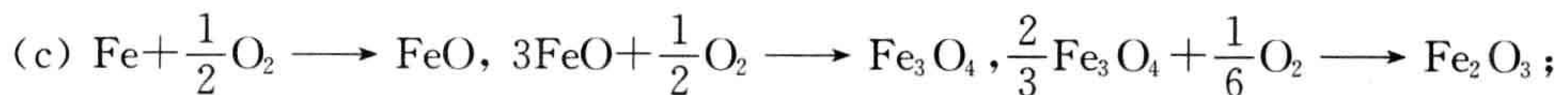
$[V_X^{2\cdot}]$：$2K_S^{3/2} p^{1/4} + K_r^{1/2} K_S^{1/2}[V_X^{2\cdot}]^{1/2} - 2K_r^{1/2} p^{1/4}[V_X^{2\cdot}]^2 + K_o^{1/2} p^{1/2}[V_X^{2\cdot}]^{3/2} = 0$

$[V_X^{2\cdot}]$：$2\times10^{48} p^{1/4} + 1\times10^{44}[V_X^{2\cdot}]^{1/2} - 2\times10^{16} p^{1/4}[V_X^{2\cdot}]^2 + 1\times10^{28} p^{1/2}[V_X^{2\cdot}]^{3/2} = 0$

9. (a) 电子；(b) Co^{2+}，Co^{3+}；(c) Co^{3+}；(d) $Bi_2^{3+} Sr_2^{2+} Co_{0.320}^{2+} Co_{0.680}^{3+} O_{6+\delta}$；

(e) 0.340

10. (a) Fe，~FeO，Fe_3O_4，Fe_2O_3；(b) ~FeO 是非化学计量的；


(c) $Fe + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow FeO$，$3FeO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$，$\frac{2}{3}Fe_3O_4 + \frac{1}{6}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$；

(d) $-174.2\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-142.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-14.0\ kJ\cdot mol^{-1}$；

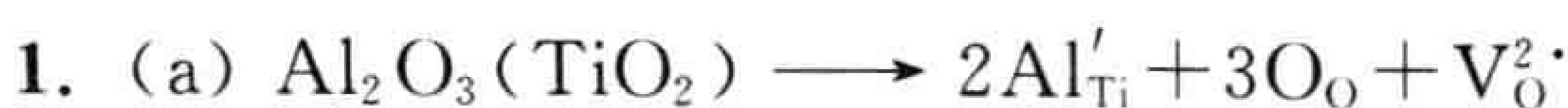
(e) 4.37×10^{-13} atm

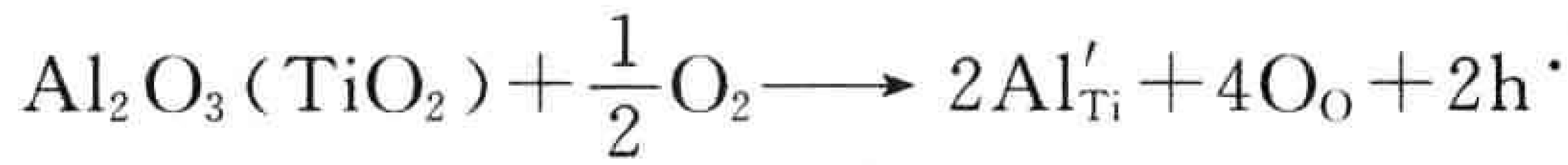
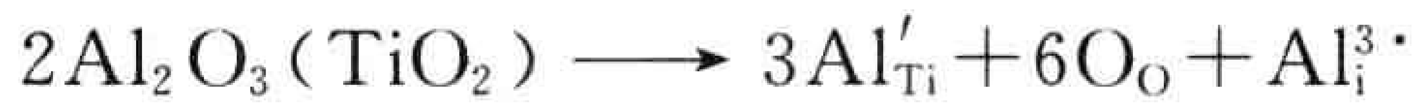
第 8 章

快速测验

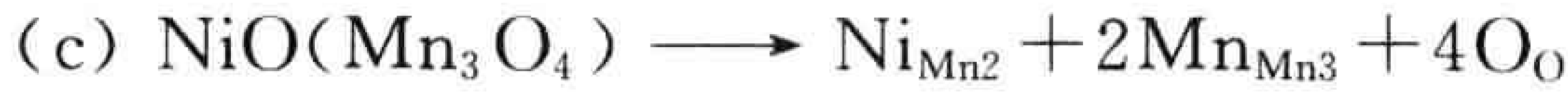
1. (c) **2.** (c) **3.** (a) **4.** (b) **5.** (a) **6.** (b) **7.** (c) **8.** (b) **9.** (a) **10.** (c)

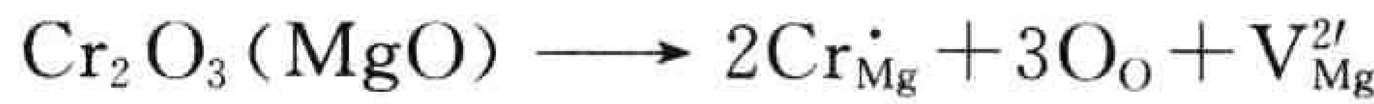
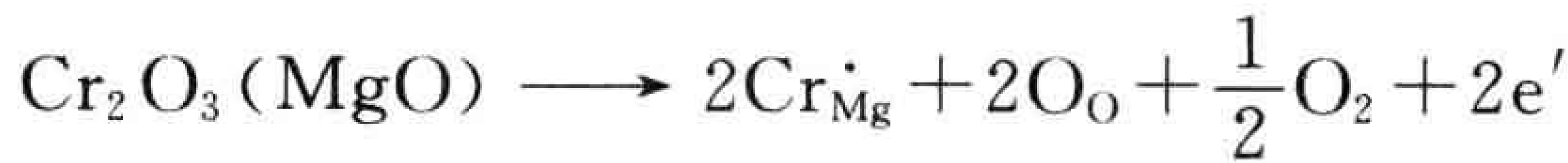
计算和问题

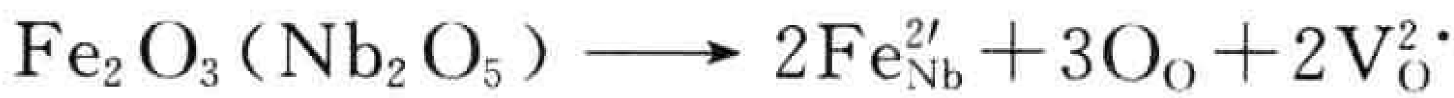

1. (a) $Al_2O_3(TiO_2) \longrightarrow 2Al'_{Ti} + 3O_O + V_O^{2\cdot}$







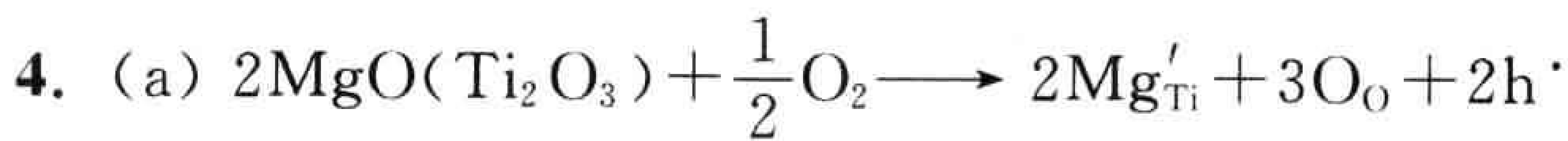

2. 5560 K

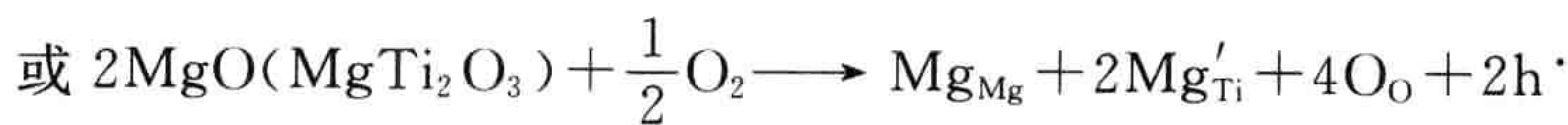
3. 施主：

$2\times10^{116}p+1\times10^{96}[h^{\cdot}]p^{1/2}-2\times10^{52}[h^{\cdot}]^{4}-1\times10^{64}[h^{\cdot}]^{3}p^{1/2}-1\times10^{89}[h^{\cdot}]^{2}p^{1/2}=0$

受主：

$2\times10^{116}p+1\times10^{96}[h^{\cdot}]p^{1/2}+1\times10^{89}[h^{\cdot}]^{2}p^{1/2}-2\times10^{52}[h^{\cdot}]^{4}-1\times10^{64}[h^{\cdot}]^{3}p^{1/2}=0$

4. 







(c) 绝缘体

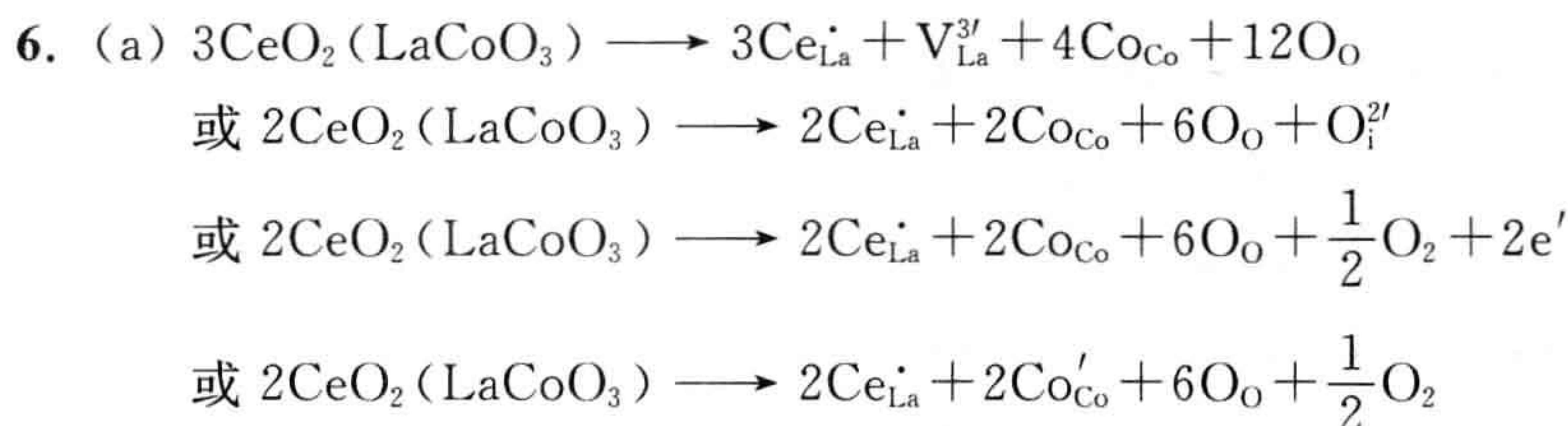
5. (a) 电荷存储层：+2；超导层：−2

(b) 电荷存储层：+2；超导层：−2

(c) 电荷存储层：+1；超导层：−2

(d) 电荷存储层：+2；超导层：−2

(e) 电荷存储层：+1；超导层：−1.5

6. (a) 
$3CeO_2(LaCoO_3) \longrightarrow 3Ce_{La}^{\cdot} + V_{La}^{3'} + 4Co_{Co} + 12O_O$

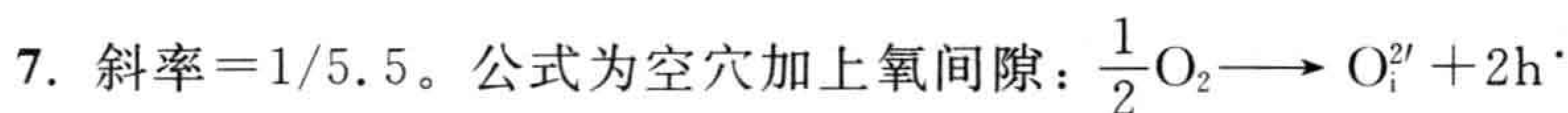
或 $2CeO_2(LaCoO_3) \longrightarrow 2Ce_{La}^{\cdot} + 2Co_{Co} + 6O_O + O_i^{2'}$

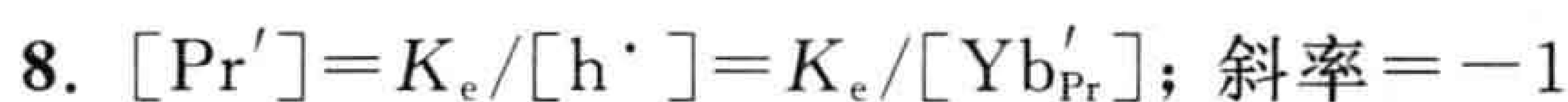
或 $2CeO_2(LaCoO_3) \longrightarrow 2Ce_{La}^{\cdot} + 2Co_{Co} + 6O_O + \frac{1}{2}O_2 + 2e'$

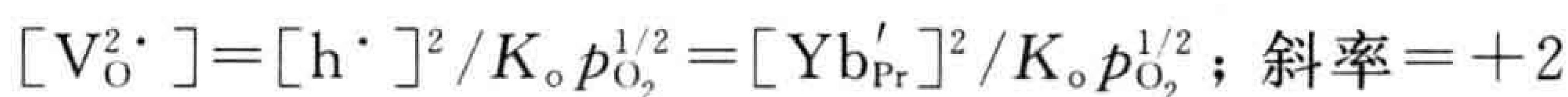
或 $2CeO_2(LaCoO_3) \longrightarrow 2Ce_{La}^{\cdot} + 2Co_{Co}' + 6O_O + \frac{1}{2}O_2$

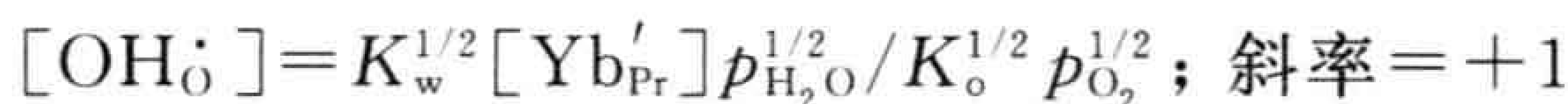
(b) 电子

(c) 0.03

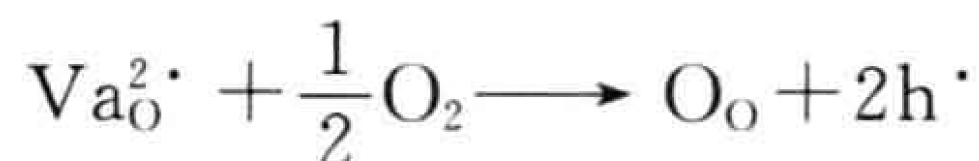
7. 
斜率＝1/5.5。公式为空穴加上氧间隙：$\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O_i^{2'} + 2h^{\cdot}$

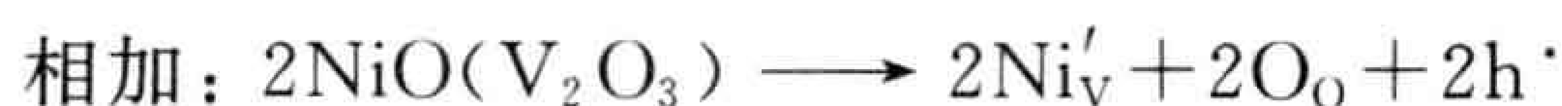
8. 
$[Pr'] = K_e/[h^{\cdot}] = K_e/[Yb_{Pr}']$；斜率＝－1


$[V_O^{2\cdot}] = [h^{\cdot}]^2/K_o p_{O_2}^{1/2} = [Yb_{Pr}']^2/K_o p_{O_2}^{1/2}$；斜率＝＋2


$[OH_O^{\cdot}] = K_w^{1/2}[Yb_{Pr}'] p_{H_2O}^{1/2}/K_o^{1/2} p_{O_2}^{1/2}$；斜率＝＋1

9. (a) 
$2NiO(V_2O_3) \longrightarrow 2Ni_V' + 2O_O + Va_O^{2\cdot}$


$Va_O^{2\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O_O + 2h^{\cdot}$


相加：$2NiO(V_2O_3) \longrightarrow 2Ni_V' + 2O_O + 2h^{\cdot}$

(b) 7.85 $kJ \cdot mol^{-1}$；

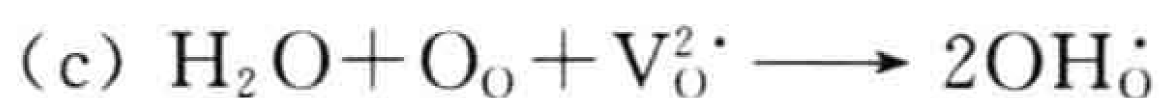
(c) $Ni_{2/3}V_{2/3}^{3+}V_{2/3}^{4+}O_3$

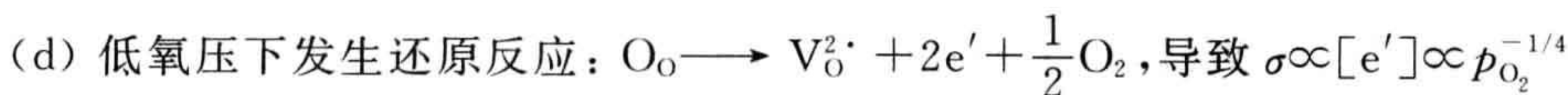
10. (a) 在低氧压下，负斜率，n 型电子电导率；在高氧压下，正斜率，p 型电子电导率；在中氧压下，没有压力依存性，质子电导率。

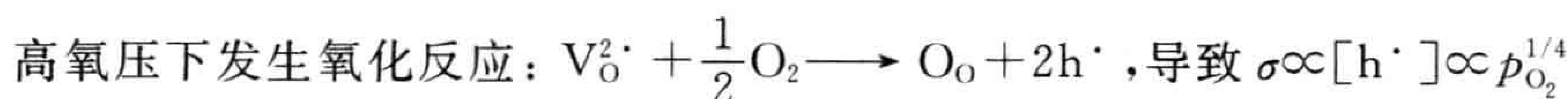
(b) WO_3作为不起作用的组分：


$2CaO(La_2O_3) \longrightarrow 2Ca_{La}' + 2O_O + V_O^{2\cdot}$ 或


$6CaO(La_6WO_{12}) \longrightarrow 6Ca_{La}' + W_W + 9O_O + 3V_O^{2\cdot}$

(c) 
$H_2O + O_O + V_O^{2\cdot} \longrightarrow 2OH_O^{\cdot}$

(d) 
低氧压下发生还原反应：$O_O \longrightarrow V_O^{2\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}O_2$，导致 $\sigma \propto [e'] \propto p_{O_2}^{-1/4}$


高氧压下发生氧化反应：$V_O^{2\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O_O + 2h^{\cdot}$，导致 $\sigma \propto [h^{\cdot}] \propto p_{O_2}^{1/4}$

第 9 章

快速测验

1. (c) **2.** (a) **3.** (c) **4.** (b) **5.** (a) **6.** (b) **7.** (c) **8.** (a) **9.** (c) **10.** (b)

计算和问题

1. (a) e^4t^3：↓ ↑ ↓ ↑　↑ ↑ ↑

(b) 3.87 μ_B

(c) 1.88 eV=3.01×10^{-19} J

2. 材料主要为 Mn^{3+}。在 x=0.1 时，可能存在 Mn^{2+}；在 x=1.0 时，可能存在 Mn^{4+}

3. (a) 在波长为 387.5 nm 处，发生带隙跃迁(紫外光)

(b) 2.49 eV=3.99×10^{-19} J；2.65 eV=4.24×10^{-19} J

(c) 3.52 eV

4. 33.5%

5. 斜率近似为 1.7，因此这个过程更可能是 2-光子激发

6. (a) $KF_{0.63}Cl_{0.37}$

(b) 2.7 eV=4.3×10^{-19} J

(c) 8.8 eV=14.1×10^{-19} J

(d) 9.9 eV=15.9×10^{-19} J

7. (a) Mn^{2+} LS，1.73 μ_B；Mn^{2+} IS，3.87 μ_B；Mn^{2+} HS，5.92 μ_B；Mn^{3+} HS，4.90 μ_B；Mn^{4+} HS，3.87 μ_B；

(b) 比例为 5.08×10^{-17}；没有高自旋态离子

(c) 1278 nm(红外光)

8. (a) 5.92 μ_B；(b) 1.03 nm

9. (a) 1.85 nm；(b) 0.52 nm；(c) 是，位于离子重叠区域

10. (a) 9.18；(b) 1004.5 K

化学式索引[1]

非化学计量化合物归类在其理论化学计量物相之下，如～FeO、$Ni_{1-x}O$、$LaCoO_{3+\delta}$、$LaCoO_{3+x/2}$等分别归类在 FeO、NiO、$LaCoO_3$之下。

掺杂相与其母体化合物归于同一类，如 $Al_{1.995}Cr_{0.005}O_3$和 $LaNi_xCo_{1-x}O_3$等分别与 Al_2O_3和 $LaCoO_3$归于同一类。

荷电离子缺陷相一般归类在其对应无荷电离子缺陷的母体相之下，如 $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$归类于 $BaZrO_3$之下(原文为"如 $Ba^{2+}Zr^{4+}O_3$示于 $BaZrO_3$之下"，疑似有误。译者注)。

[1] 索引页码为原书页码，在本书中以边码示出。

主 题 索 引[1]

A

---

① 索引页码为原书页码，在本书中以边码示出。

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

X

Y

Z